

Streuquerschnitte von Ramanlinien

Mit Beiträgen zu Raman-spektroskopischen
Untersuchungen von Molekülen
in der Gasphase

1977

Hans-Wolfgang Klöckner

Meinen Eltern
und
meiner Frau
gewidmet

Streuquerschnitte von Ramanlinien

Mit Beiträgen zu Raman-spektroskopischen Untersuchungen
von Molekülen in der Gasphase

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Physik

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

von

Hans-Wolfgang Klöckner

aus Wien

1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.W. Schrötter
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Walther

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1977

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung und Aufgabenstellung	1
1. Experimentelle Verfahren zur photoelektrischen Registrierung von Ramanspektren von Gasen	4
1.1. Aufbau der Raman-Apparatur und Durchführung der Messungen im Einkanalverfahren	4
1.1.1. Laser und Monochromator	4
1.1.2. Optische Anordnung	8
1.1.3. Polarisator, Messung des Depolarisationsgrades	10
1.1.4. Registrierung der Ramanspektren	12
1.1.5. Küvetten, Küvettenhalterung	15
1.1.6. Durchführung der Streuquerschnittsmessungen	16
1.1.7. Spektrale Empfindlichkeit	17
1.2. Erprobung von Bildverstärkern zur Vielkanal-Registrierung von Ramanspektren	19
1.2.1. Untersuchungen mit einem Bildverstärker der 1. Generation	20
1.2.2. Untersuchungen mit einem Bildverstärker der 2. Generation	26
1.2.2.1. Eigenschaften der Bildverstärkerplatte	26
1.2.2.2. Experimenteller Aufbau und Durchführung der Messungen	28
1.2.3. Diskussion der Ergebnisse	39
2. Zur Theorie der Intensitäten von Ramanlinien	42
2.1. Ramanstreuquerschnitte von Gasen	42
2.2. Ramanstreuquerschnitte von Flüssigkeiten	48

	Seite
2.3. Methoden zur Bestimmung absoluter Streuquerschnitte	50
3. Experimentelle Bestimmung von Ramanstreuquerschnitten	53
3.1. Der absolute Streuquerschnitt der Raman-Schwingungslinie von Stickstoff	53
3.2. Ramanstreuquerschnitte von Substanzen in gasförmiger und flüssiger Phase	63
3.2.1. Ramanstreuquerschnitte von Benzol, Vinylchlorid und chloresubstituierten Methanen in der Gasphase	64
3.2.2. Die Phasenabhängigkeit der Ramanstreuquerschnitte von Benzol und von chloresubstituierten Methanen	87
4. Analyse der Rotationsstruktur von Raman-spektren schwingungsangeregter Moleküle	95
4.1. Das reine Rotations-Ramanspektrum von CO_2	95
4.1.1. Energieniveaus und Auswahlregeln	96
4.1.2. Intensitäten der Rotationslinien	99
4.1.3. Diskussion des Spektrums	102
4.2. Das reine Rotations-Ramanspektrum von N_2O	109
4.2.1. Diskussion des Spektrums	110
4.3. Die Fermi-Resonanz von CO_2	114
4.4. Die heiße Bande $v = 1 \rightarrow 2$ von Sauerstoff	130
5. Analyse der Rotationsstruktur der ν_4 -Bande von Methan	134
5.1. Energieniveaus und Linienintensitäten	136
5.2. Analyse und Diskussion des Spektrums	141
Zusammenfassung	181
Literaturverzeichnis	185

Einleitung und Aufgabenstellung

Ramanspektroskopische Untersuchungen an Gasen konzentrieren sich überwiegend auf die Bestimmung von Wellenzahlen hochaufgelöster Ramanbanden zur Ermittlung von Energieniveaus und spektroskopischen Konstanten der Moleküle einerseits, sowie auf die Messung der Intensitäten der Ramanlinien und damit auf die Ermittlung von Ramanstreuquerschnitten, aus denen elektro-optische Molekülparameter berechnet werden können, andererseits. Entsprechend der verschiedenen Zielsetzungen lassen sich die Messungen meist nicht an einer Apparatur durchführen, da z.B. bei hochauflösenden Spektrographen zur Erreichung einer großen Wellenzahlgenauigkeit eine photographische Registrierung der Spektren durchgeführt wird /3/, die infolge der niedrigeren Quantenausbeute der Photoplatten den Nachteil der geringeren Nachweisempfindlichkeit gegenüber der Photomultiplierregistrierung hat.

Die genaue Kenntnis der Ramanstreuquerschnitte ist nicht nur für molekültheoretische Berechnungen /1/,/2/ notwendig, sondern stellt eine Grundlage für den Einsatz der Ramanspektroskopie zur quantitativen Analyse von Gasgemischen wie z.B. der Verbrennungsprodukte in Flammen und der Luftverunreinigungen in der Atmosphäre dar.

Beim Raman-Lidar-Verfahren sind gegenüber anderen Fernmeßverfahren zum Nachweis gasförmiger Luftverunreinigungen alle vorhandenen molekularen Gase gleichzeitig erfaßbar.

Dieser Vorteil kann nur dann genutzt werden, wenn die Ramanlinien der Schadstoffmoleküle auch gleichzeitig registriert werden können. Zur Messung gasförmiger Schadstoffkonzentrationen in der Atmosphäre lassen sich wegen der ν^4 -Abhängigkeit der Streustrahlungsintensität vorteilhaft Erregerlinien im UV-Bereich, z.B. die N_2 -Laserslinie bei 337 nm und die frequenzverdoppelte Rubin-Laserslinie bei 347 nm, verwenden (/37/,/115/).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit waren daher nicht nur die Ramanstreuquerschnitte von Gasen mit möglichst hoher Genauigkeit zu bestimmen, sondern auch deren Erregerwellenlängenabhängigkeit zu überprüfen, um etwaige Resonanzerhöhungen im UV-Bereich feststellen zu können. Insbesondere war es deshalb notwendig, den Streuquerschnitt der Schwingungsrotationslinie von Stickstoff, die bei Raman-Lidar-Messungen als Referenzlinie benutzt wird, absolut bei verschiedenen Erregerwellenlängen zu ermitteln, da die dafür aus der Literatur vorliegenden Angaben sich zum Teil widersprechen. Für die zu untersuchenden Substanzen sollte eine Reihe ähnlicher Moleküle ausgewählt werden, um Aussagen über die Streuquerschnitte charakteristischer Bindungstypen gewinnen zu können.

Zur Bestimmung der Ramanstreuquerschnitte war der Aufbau einer Ramanapparatur notwendig, bei der die Genauigkeit und hohe Empfindlichkeit der Intensitätsmessungen im Vordergrund steht. Die Apparatur sollte weiterhin so ausgelegt sein, daß einige bisher wegen ihrer geringen Intensität

unbeobachtete Ramanbanden unter hoher Auflösung nachgewiesen werden können.

Eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit schwacher Ramanspektren ist durch die Ausnützung des Multiplexvorteils von Bildverstärkern zu erwarten. Die Verwendungsmöglichkeiten der Bildverstärker für Intensitätsmessungen insbesondere bei Raman-Lidar-Untersuchungen waren bezüglich Empfindlichkeit, Auflösung und Linearität in Laborversuchen zu überprüfen.

1. Experimentelle Verfahren zur photoelektrischen Registrierung von Ramanspektren von Gasen

1.1. Aufbau der Raman-Apparatur und Durchführung der Messungen im Einkanalverfahren

Zur Bestimmung der Streuquerschnitte von Ramanlinien von Gasen wurde gemeinsam mit HOCHENBLEICHER /4/ eine Apparatur aufgebaut, die es außerdem gestattete, die in Abschnitt 4 behandelten Ramanspektren von Gasen mit hoher Auflösung zu registrieren.

1.1.1. Laser und Monochromator

Als Erregerlichtquelle fand ein Argon-Ionen Laser der Firma Spectra Physics, Modell 170, mit maximalen Ausgangsleistungen von 8 W bei 514,5 nm, 7 W bei 488 nm und 1,5 W bei 457,9 nm Verwendung. Im nahen Ultraviolett standen beim Austausch der Resonatorspiegel Laserlinien bei 363,8 nm und 351,1 nm mit einer Gesamtleistung von 1,5 W zur Verfügung. Eine Trennung der UV-Laserlinien mit einem externen Prisma oder Filter war in den meisten Fällen nicht erforderlich.

Die spektrale Zerlegung des Streulichts erfolgte mit einem Jarrell Ash Doppelmonochromator, Modell 25-101, in Czerny-Turner-Anordnung, ausgerüstet mit holographischen Gittern der Firma Jobin Yvon mit 2400 Strichen pro mm und einem Blazewinkel für 546 nm in 1. Ordnung. Das Streulicht bei diesen Gittern ist in größerer Entfernung von der

Erregerlinie in der gleichen Größenordnung wie bei mechanisch geritzten Gittern mit halber Strichzahl. Die verwendeten holographischen Gitter zeichneten sich jedoch durch vollkommenes Fehlen sog. "Gittergeister" sowie durch die hohe Streulichtunterdrückung in der Nähe der Erregerlinie aus. Dieser letztgenannte Vorteil konnte bei der Registrierung der reinen Rotationspektren von CO_2 und N_2O - siehe Abschnitt 4 - ausgenutzt werden, so daß Linien im Abstand von ca. $1,5 \text{ cm}^{-1}$ von der Erregerlinie aufgelöst werden konnten, wie dies sonst nur mit Tripelmonochromatoren möglich ist.

Bei einer Lineardispersion von $0,403 \text{ nm/mm}$ entsprechend $13 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ bei 500 nm wurde eine Grenzauflösung von $0,21 \text{ cm}^{-1}$ bei 500 nm erreicht. Zur Überprüfung der Auflösung und der Güte der Justierung der optischen Anordnung und des Spektrographen wurden vor den eigentlichen Messungen die beiden stärksten reinen Rotations-Ramanlinien von N_2 und O_2 in Luft registriert. Die Linien N_2 (6) und O_2 (9) bei 60 cm^{-1} haben einen Abstand von $0,67 \text{ cm}^{-1}$; sie können, wie Abb. 1 zeigt, bei einer spektralen Spaltbreite von $0,25 \text{ cm}^{-1}$ gut aufgelöst werden.

Der Gittervorschub erfolgt wellenlängenlinear wahlweise mit einem Synchronmotor oder einem Schrittmotor und wurde im Bereich von 350 nm bis 650 nm sorgfältig einjustiert, so daß die Abweichung von der Linearität in

514,5 NM, 7W

SPALT 0,25 cm^{-1}

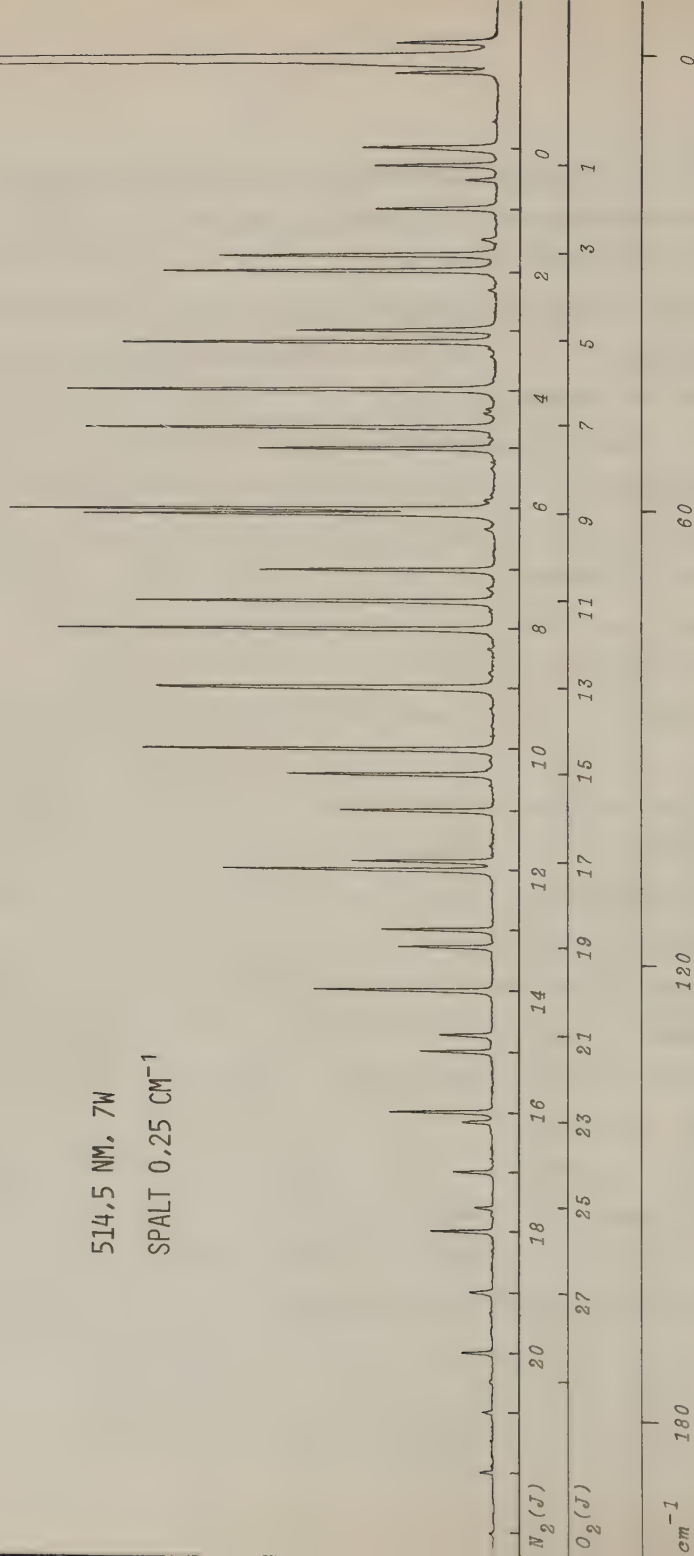


Abb. 1: Reines Rotations-Ramanspektrum von Luft

diesem Bereich weniger als $\pm 0,15$ nm beträgt.

Ein bereits vorhandener, ca. 4 m langer und 50 cm breiter Stahltisch machte es notwendig, Doppelmonochromator und Laser einander gegenüber aufzustellen. Abb. 2 zeigt schematisch den Aufbau der Ramanapparatur.

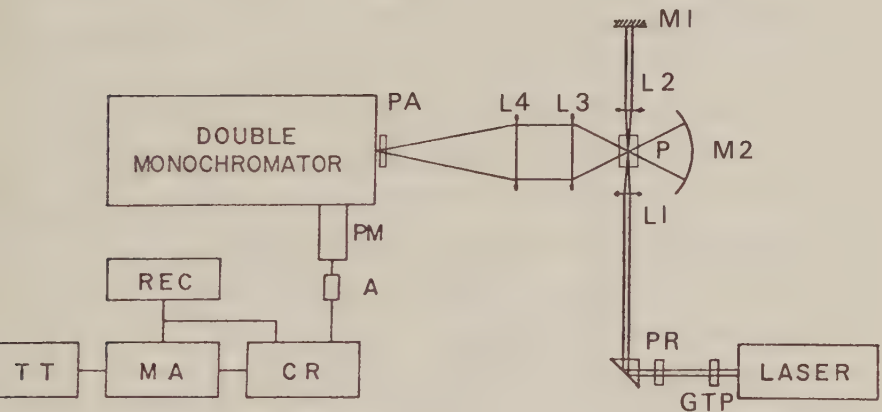


Abb. 2: Aufbau der Ramanapparatur.

Erläuterungen der Abkürzungen im Text.

1.1.2. Optische Anordnung

Die Polarisationsrichtung des linear polarisierten Laserstrahls konnte mit optisch aktiven $\lambda/2$ -Quarz-Plättchen ⁺ (Polarisationsrotatoren) um 90° gedreht werden. Für jede Laserwellenlänge gesondert konnte ein Polarisationsrotator - justierbar auf einem Revolver montiert - in den Strahlengang geschwenkt werden.

Die Umlenkung des Laserstrahls parallel zum Eintrittsspalt des Doppelmonochromators erfolgte mit einem justierbar angebrachten dielektrischen Spiegel (Hersteller Fa. Balzers). Bei Meßreihen, die mit verschiedenen Erregerwellenlängen durchgeführt wurden, wurde der Umlenkspiegel durch ein totalreflektierendes 90° -Quarz-Prisma (Fa. Oriel) ersetzt, da damit beim Übergang zu anderen Wellenlängen ein Austausch des Spiegels und eine damit verbundene zeitraubende Neujustierung des Strahlenganges entfiel.

Die Fokussierung des Laserstrahls in der zu untersuchenden Probe erfolgte mit der Quarzlinse L1 mit 4 cm Brennweite und 2 cm Durchmesser (Thermal Quarzschmelze, Hanau).

Mit der zu L1 identischen Linse L2 läßt sich der die Probe P verlassende divergente Laserstrahl parallel machen und nach Reflexion am Spiegel M1 erneut in die

⁺ Die $\lambda/2$ -Quarz-Plättchen wurden von der Firma Halle in Berlin hergestellt.

Probe fokussieren. Als Spiegel M1 wurde ein dielektrischer Laserspiegel verwendet. Die Linse L1 macht den Laserstrahl wieder parallel, so daß er bei Reflexion am Resonatorspiegel mehrmals in die Probe fokussiert werden kann. Bei guter Justierung läßt sich eine Erhöhung der Streulichtintensität um einen Faktor 4 gegenüber einfacher Fokussierung erreichen.

Der Vorteil dieser verwendeten Vielfachreflexionsanordnung gegenüber anderen, z.B. bei HOCHENBLEICHER /95/ beschriebenen, liegt neben dem einfachen Aufbau vor allem darin, daß die einzelnen Brennpunkte zusammenfallen und somit auch bei kleinen Spaltbreiten vom Monochromator erfaßt werden.

Das aus dem Brennpunkt des Laserstrahls kommende Streulicht wird mit einem Objektiv L3, Leitz Canada, 1 : 1,4, $f = 3,5$ cm, parallel gemacht und mit der Linse L4 mit $f = 15$ cm und $d = 4$ cm auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet. Eine Erhöhung der Streulichtintensität um einen Faktor 2 wird mit dem Hohlspiegel M2 ($f = 3$ cm, $D = 7$ cm) erzielt, der sich im Abstand seines Krümmungsmittelpunktes vom Streuzentrum befindet.

Die Wahl von L1, L2, L3 und L4 wurde unter Berücksichtigung folgender Gesichtspunkte vorgenommen:

- Der vom Objektiv erfaßte Streulicht-Raumwinkel soll möglichst groß sein.
- Die Abmessungen des auf den Eintrittsspalt des Monochromators mit L3 und L4 vergrößert abgebildeten

"Ramanstreuzyklinders" dürfen die des Eintrittsspalts selbst nicht überschreiten.

- Der Kollimatorspiegel des Monochromators soll vollständig ausgeleuchtet sein.

Eine genauere Betrachtung und Diskussion dieser Zusammenhänge findet sich bei BARRETT et al. /6/, SCHWIESOW /7/ und SCHRÖTTER /5/.

Um eine möglichst hohe Stabilität des optischen Aufbaus zu erzielen, wurden alle Justierelemente ⁺ für die optischen Komponenten zur Laserstrahlfokussierung und zur Streulichtsammlung auf einer 5 cm starken Stahlplatte, die vertikal auf dem Stahltisch vor dem Doppelmonochromator befestigt wurde, montiert. Die Justierungen der optischen Komponenten können in allen Raumkoordinaten mit Mikrometerschrauben reproduzierbar vorgenommen werden.

1.1.3. Polarisator, Messung des Depolarisationsgrades

Vor den Eintrittsspalt des Monochromators kann zur Analyse des Polarisationszustandes der Streustrahlung ein drehbarer Polarisator PA (Hersteller: Fa. Käsemann, Typ Ks-DEM mit einer Transmission in Sperrrichtung von 10^{-5} bei 500 nm) angebracht werden. Zur Bestimmung des Depolarisationsgrades einer Ramanlinie wurde die Polarisations-ebene des Laserstrahls mit dem Polarisationsrotator PR um 90°

⁺ Bauausführung ähnlich wie früher in /65/ beschrieben.

gedreht, während die Polarisationssebene des Analysators PA beibehalten wurde. Die Reflexionsverluste am Polarisationsrotator müssen durch Erhöhung der Laserleistung ausgeglichen werden, jedoch ist gegenüber dem Verfahren, bei dem die Polarisationsrichtung des Laserstrahls festgehalten und die Polarisationssebene des Analysators gedreht wird, die Bestimmung der Apparatepolarisation des Monochromators nicht erforderlich.

Zur Verringerung des durch die Konvergenz des Erregerlichts verursachten Fehlers (siehe z.B. HESS et al. /8/, DAWSON /9/ und SCHRÖTTER /5/) wurde der Laserstrahl bei Depolarisationsgradmessungen mit einer Linse mit $f = 8 \text{ cm}$ Brennweite fokussiert. Weiterhin wurde insbesondere bei hochpolarisierten Linien zur Vergrößerung der Polarisations-tiefe (siehe z.B. BRIDGE et al. /66/) die Divergenz des vom Objektiv erfaßten Streulichtbündels durch eine Blende auf 3° verringert. Zur Verbesserung der Polarisation des Laserstrahls wurde bei Depolarisationsgradmessungen ein Glan-Thompson-Prisma GTP (Fa. Oriel) in den Strahlengang vor den Polarisationsrotator gebracht. Insbesondere, wenn die in Abschnitt 4.3. beschriebenen Messungen der reinen Spurstreuung und der Anisotropiestreuung durchgeführt wurden, konnte auf das Polarisationsprisma nicht verzichtet werden.

Die Einstellung von Polarisator und Analysator wurde auf den Depolarisationsgrad $\varrho = 0$ der durch reine

Spurstreuung verursachten Ramanlinie der ν_1 -Schwingung von CH_4 abgeglichen und mit der Anisotropiestreuung einer reinen Rotationslinie z.B. von N_2 überprüft. Der für die ν_1 -Schwingung von CH_4 erhaltene Wert von $g = 5 \cdot 10^{-4}$ kann als systematischer Fehler angesehen werden.

Depolarisationsgradmessungen im UV konnten nur mit einer geringeren Genauigkeit durchgeführt werden, da die Transmission des Polarisators in Sperrichtung im Bereich von 370 - 400 nm bei etwa 10^{-3} lag.

1.1.4. Registrierung der Ramanspektren

Am Austrittsspalt des Doppelmonochromators befindet sich als Detektor ein Photomultiplier PM, Typ C 31034 A - 02 der Fa. RCA. Die Quantenausbeute dieses Typs mit GaAs-Photokathode beträgt im UV bei 350 nm ca. 48 % und im grünen Spektralbereich ca. 30 %. Durch Kühlung des Photomultipliers auf -30°C (Peltier-Kühlgehäuse Modell TE 104 TS der Fa. Products for Research) läßt sich seine Dunkelstromzählrate auf 2 Imp/s senken. Eine Quarzlinse mit $f = 5$ cm, mit dem Quarzfenster des Kühlgehäuses luftdicht verschraubt, bildet den Austrittsspalt des Monochromators auf die 20 x 2 mm große Kathode des Photomultipliers ab.

Das Photomultipliersignal wird mit einem schnellen Vorverstärker A mit 20 ns Anstiegszeit ca. 10-fach verstärkt und auf den Eingang eines 2-Kanal-Photonenzählers CR (Modell PC 07 der Fa. Photonic) gegeben, der das

Signal diskriminiert, binär unterteilt und integriert. Die analogen Ausgangssignale können mit einem Schreiber REC (Mod. B-361 der Fa. Rikadenki) registriert werden. Zur gleichzeitigen digitalen Ausgabe der Daten wurden die aus der zweiten Binärteilerstufe ⁺ des Photonen-zählers kommenden Rechtecksignale über einen geeigneten Leitungstreiber, z.B. SN 74128, auf den Eingang eines im Multi-Scaling-Mode betriebenen Vielkanalanalysators MA (Modell 8100 der Fa. Canberra) gegeben. Die im Vielkanalanalysator gespeicherten Daten können wahlweise mit einem Fernschreiber TT (Fa. Teletype, Modell Teletypeprint 390) auf Lochstreifen ausgelesen oder über einen Integrator auf den Schreiber REC oder auf einen Punktedrucker ausgegeben werden.

Die digitale Registrierung von Ramanspektren ermöglicht die Erfassung der gesamten Information eines Spektrums während einer Aufnahme. Je nach den Erfordernissen läßt sich das Spektrum dann mit verschiedener Auflösung, Verstärkung oder Spreizung wiedergeben, während dazu bei analoger Datenerfassung mittels Schreiber mehrere Aufnahmen bei unterschiedlichen Registrierbedingungen unter erheblichem Mehraufwand an Zeit erforderlich sind. Als Beispiel für die Wiedergabemöglichkeiten sei das digital registrierte reine Rotationsspektrum von CO₂ angeführt. In den Abbildungen 27 u. 28 ist dieses Spektrum mit verschiedenen Maßstäben wiedergegeben.

⁺ Zur Vermeidung von Zählverlusten im Vielkanalanalysator bei hohen Signalaraten (siehe hierzu TOPP /58/).

Aus digital registrierten Aufnahmen können mit einem Computer leicht Linienlagen, Intensitäten und Linienprofile bestimmt werden, so daß dadurch die Simulation von Spektren vereinfacht wird. Der große dynamische Bereich des Vielkanalanalysators von 10^6 ermöglicht eine Registrierung von Linien sehr unterschiedlicher Intensität. Aus den digital registrierten Spektren der Abb. 27 und 29 kann somit gleichzeitig die Intensität der reinen Rayleighlinie entnommen werden. Wegen der großen Intensität der Rayleighlinie im Vergleich zu den Rotationslinien (10 000 : 1) wird diese bei Simulation der Spektren zur Bestimmung des apparativen Linienprofils benutzt.

Stark verrauschte Spektren können mit Hilfe von Faltungsprozeduren, z.B. durch Kombination eines Meßpunkts mit vorangehenden und nachfolgenden Meßpunkten entsprechend der Gleichung

$$Y'_1 = \frac{1}{N} \sum_{n=-p}^p C_n Y_{n+1}$$

geglättet werden (siehe z.B. BARRETT et al. /59/).

Hier bezeichnen Y_1 und Y'_1 die Intensitäten pro Meßpunkt vor und nach der Glättung. Mit den Konstanten C_n werden die ursprünglichen Meßpunkte gewichtet. $2p+1$ ist die Anzahl der ursprünglichen Meßpunkte, die im geglätteten Spektrum gekoppelt werden. N ist ein Normalisierungsfaktor. Diese Glättungsmethoden haben gegenüber der Integration mit einem RC-Glied während der Messung unter anderem den Vorteil, daß die Symmetrie der Linien

erhalten bleibt. In den Abb.26 u.28 ist ein analog registriertes CO_2 -Rotationsspektrum dem gleichzeitig digital registrierten und später per Computer geglätteten Spektrum gegenübergestellt.

1.1.5. Küvetten, Küvettenhalterung

Für die Untersuchung der Gase und Flüssigkeiten wurden Rechteckküvetten mit planparallel aufgeklebten Fenstern aus Pyrex-Glas oder bei Messungen im UV-Bereich aus Quarzglas⁺ mit den Abmessungen 20 mm x 12,5 mm x 42 mm verwendet. Seitlich an einer Küvettenwand ist ein Einfüllstutzen angeschmolzen, der sich nach unten zu einem Vorratsbehälter zur Aufnahme für Flüssigkeiten und zum Ausfrieren der Substanzen erweitert. Ein angeschmolzener Glashahn mit Teflon-Dichtungsfläche (Hersteller RotaFlo) verschließt die Küvette vakuumdicht. Die Verbindung zur Destillierapparatur und Gasabfüllanlage wird über Glas-Normschliffe hergestellt.

Die Halterung der Küvetten im Laserbrennpunkt erfolgt mit Führungsschienen, die es gestatten, die Küvetten ohne Veränderung der Streugeometrie reproduzierbar auszutauschen. Die Führungsschienen sind so ausgebildet, daß das an den Eintrittsfenstern der Küvette gestreute Laserlicht abgeblendet wird. Außerdem können dicht am Austrittsfenster Blenden zur Begrenzung des Streulicht-raumwinkels angebracht werden.

⁺ Die Küvetten wurden von der Fa. Hellma, Müllheim/Baden hergestellt.

Die Halterung läßt eine Justierung der Küvette in allen Raumkoordinaten zu und kann auch zur Aufnahme von Druckküvetten verwendet werden.

1.1.6. Durchführung der Streuquerschnittsmessungen

Bei der Messung der Raman-Streuquerschnitte von Gasen wurde wegen der besseren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auf die Vielfachreflexionsanordnung verzichtet. An Stelle des Spiegels M1 und der Linse L2 in Abb. 2 war eine Photozelle P1 (Coherent Radiation Mod. 212) zur Kontrolle der Konstanz der Laserleistung montiert. Da die Streuquerschnittsmessungen auch bei UV-Erregung durchgeführt wurden, wurde das Objektiv L3 und die Sammellinse L4 durch Quarzlinsen mit $f = 5 \text{ cm}$ bzw. $f = 15 \text{ cm}$ Brennweite ersetzt.

Die Spaltbreite des Eintritts- und des Zwischenspalts des Doppelmonochromators wurden bei den Streuquerschnittsmessungen so gewählt, daß das gesamte gesammelte Streulicht durch den Monochromator gelangte und der auf den Eintrittsspalt abgebildete Laserfokus durch geringe Dejustierung der optischen Anordnung nicht abgeschnitten wurde. Der Ausgangsspalt war stets breiter als der Eintrittsspalt, um optimale Intensität bei zum Teil temperaturbedingten Drifts des Strahlengangs im Monochromator zu gewährleisten und um ein trapezförmiges Profil der Ramanlinien zu erhalten. Die gewählten Spaltbreiten

betrugen 90μ für Eintritts- und Zwischenspalt und 130μ für den Ausgangsspalt, entsprechend $1,5\text{ cm}^{-1}$ bzw.

$2,1\text{ cm}^{-1}$ bei Erregung mit $514,5\text{ nm}$. Die Höhe des Eintrittsspalts wurde auf 10 mm begrenzt.

Die Registriergeschwindigkeit von 4 Å/min wurde dabei so gewählt, daß mit einer Integrationskonstante von 1 s am Photonen-zähler bzw. einer Summationszeit von 1 s pro Kanal bei digitaler Registrierung mit dem Vielkanal-analysator der SCHUBERT-Faktor /60/ weit unterschritten wurde. Die Ermittlung der integrierten Linienintensität erfolgt beim Vielkanalanalysator durch elektronische Aufsummierung der in Frage kommenden Kanäle. Da hierbei der optische Untergrund mitgezählt wurde, mußte dieser jeweils getrennt ermittelt und abgezogen werden.

1.1.7. Spektrale Empfindlichkeit

Die spektrale Empfindlichkeit der Apparatur inkl. Polarisationsanalysator wurde mit einer geeichten Wolfram-bandlampe nach einer bei BRANDMÜLLER et al. /15/ angegebenen Methode durchgeführt. Da die Messung der spektralen Empfindlichkeit bis 350 nm ausgedehnt wurde, mußte auf eine Mattscheibe wegen ihrer in diesem Bereich zu geringen Transmission verzichtet werden. Um dennoch eine völlige Ausleuchtung der Spiegel und Gitter des Doppel-monochromators zu gewährleisten, wurde das Bild des geeichten Glühfadenabschnitts der Lampe verkleinert auf

den Eintrittsspalt abgebildet. Die Spaltbreiten betrugen über den gesamten Meßbereich $50\mu/50\mu/200\mu$. Messungen mit anderen Spaltbreiten bis 100μ zeigten keine Abhängigkeit der spektralen Empfindlichkeit. Der Verlauf der spektralen Empfindlichkeit ist in Abb. 3 wiedergegeben.

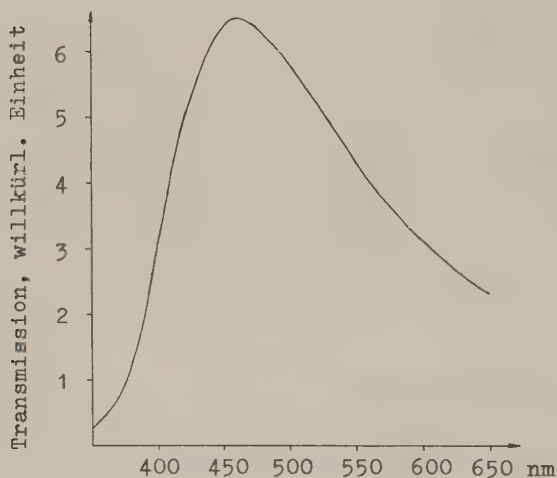


Abb. 3: Spektrale Empfindlichkeit der Ramanapparatur

Die spektrale Empfindlichkeit wurde nach jeder längeren Meßserie bzw. jedem Ausbau des Photomultipliers neu bestimmt. Die Reproduzierbarkeit der Messungen betrug etwa 5 %.

1.2. Erprobung von Bildverstärkern zur Vielkanal-Registrierung von Ramanspektren

Die Aufnahme von Ramanspektren mit einem Photomultiplier hat den Nachteil, daß sie besonders bei geringen Zählraten sehr zeitaufwendig ist, da die Registrierung der spektralen Elemente nur zeitlich nacheinander erfolgen kann. Nutzt man den Multiplexvorteil von Bildverstärkern aus, so läßt sich bei gleicher Meßzeit durch das gleichzeitige Erfassen mehrerer spektraler Elemente ein besseres Signalrauschverhältnis erzielen /116/ und damit die Nachweisempfindlichkeit schwacher optischer Signale erhöhen. So konnten von DELHAYE /68/, VERDIECK et al. /69/ und FRENCH et al. /70/ Bildverstärker zur Registrierung besonders lichtschwacher Raman- bzw. Hyper-Ramanspektren mit Erfolg eingesetzt werden. Andererseits kann die gleichzeitige Erfassung mehrerer spektraler Elemente auch eine Verkürzung der Meßzeit bedeuten. Ein weiterer Vorteil der Multiplexregistrierung ist, daß die relativen Intensitäten der auf diese Weise registrierten Linien unabhängig von Erregerlichtschwankungen sind. Um quantitative Vergleichsmöglichkeiten gegenüber der Photomultiplierregistrierung zu haben, wurden die Messungen mit Bildverstärkern an der in 1.1. beschriebenen Apparatur durchgeführt. Untersucht wurden ein Bildverstärker der 1. Generation mit elektrostatischer Fokussierung und eine Bildverstärkerplatte der 2. Generation.

1.2.1. Untersuchungen mit einem Bildverstärker der

1. Generation

Zur Verfügung stand eine dreistufige Bildverstärkerröhre der Fa. RCA Mod. 4549. Bei diesem Röhrentyp erfolgt die Verstärkung in 3 hintereinander geschalteten Einheiten, wobei die aus der Photokathode austretenden Elektronen elektrostatisch auf eine lumineszierende Phosphorschicht abgebildet und dadurch in Photonen konvertiert werden. Durch diese werden auf der nachfolgenden Photokathode wiederum Elektronen ausgelöst, die zum nächsten Phosphor beschleunigt werden. Zur Verringerung der Abbildungsfehler müssen bei der elektrostatischen Fokussierungsmethode Kathode und Phosphorschirm gekrümmt sein. Die mit dieser Röhre erzielbare Auflösung beträgt in der Bildmitte 25 Linienpaare / mm und nimmt zum Rand hin ab. Die Empfindlichkeit der ERMA-Photokathode beträgt $200 \mu\text{A/lumen}$, das Rauschen entspricht einer Hintergrundhelligkeit von $2 \cdot 10^{-11} \text{ lumen/cm}^2$ äquivalenter Beleuchtungsstärke. Ein Vorteil dieses Röhrentyps ist die hohe Verstärkung von min. 35 000.

Die Aufnahme von Ramanspektren mit der Bildverstärkerröhre erfolgte an der in 1.1.1. beschriebenen Apparatur. Die Bildverstärkerröhre wurde dazu mit der Photokathode in die Brennebene des Spektrographenausgangs nach dem ersten Monochromator gebracht. Durch Umklappen eines Spiegels konnte ein Wechsel von der Bildverstärkerregistrierung zur Registrierung mit dem Photomultiplier erfolgen.

Die Abbildung des auf dem Phosphorschirm der Bildverstärkerröhre erscheinenden Bildes erfolgte mit einem Objektiv der Öffnung $1 : 0,95$ ins Unendliche und mit einem zweiten Objektiv gleicher Öffnung in die Filmebene einer Kamera. Kontaktaufnahmen direkt auf dem Phosphorschirm waren nicht möglich, da sich zwischen Phosphor und Ausgangsebene der Bildverstärkerröhre eine 2 mm dicke Glasplatte befindet, die eine scharfe Abbildung verhindert.

Um die Nachweismöglichkeit schwacher neben starken Ramanlinien zu untersuchen, wurde eine Versuchsreihe mit 4 % CO_2 in Luft durchgeführt, wobei es auf den Nachweis des in diesem Gemisch mit 440 ppm enthaltenen isotopen Moleküls $^{13}\text{CO}_2$ ankam. Die Nachweislinie von $^{13}\text{CO}_2$ liegt dabei nur 18 cm^{-1} entsprechend $5 \text{ \AA}$ von der $^{12}\text{CO}_2$ -Linie bei 1388 cm^{-1} entfernt, was bei der gegebenen Lineardispersion von $4 \text{ \AA/mm}$ einem Abstand von 1,2 mm auf der Photokathode der Bildverstärkerröhre entspricht.

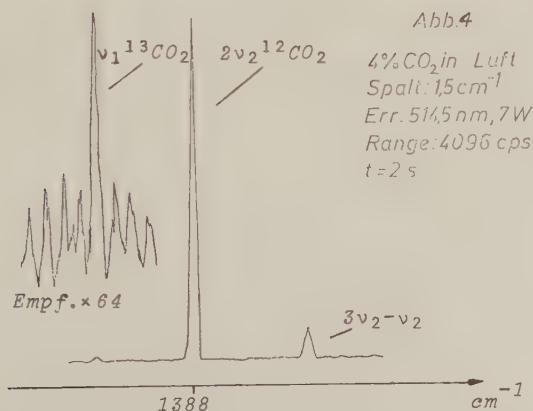


Abb. 4: Photomultiplierregistrierung im Bereich der Fermi-Resonanz von CO_2 .

Abb. 4 zeigt die mit dem Photomultiplier in konventioneller Weise registrierten Ramanbanden von CO_2 . Das Intensitätsverhältnis der Linien von $^{13}\text{CO}_2$ und $^{12}\text{CO}_2$ beträgt 1 : 80; daneben ist noch eine heiße Bande von $^{12}\text{CO}_2$ zu sehen, die etwa 8 % der Intensität der Grundschiwingung von $^{12}\text{CO}_2$ besitzt. Die Registrierzeit für das Spektrum betrug ca. 5 min.

Abb. 5 und 6 zeigen die Mikrophotometerkurven der mit einer Zeit von 8 min bzw. 3 min belichteten Filmnegative. Aus diesen läßt sich das echte Intensitätsverhältnis der heißen Bande von $^{12}\text{CO}_2$ und der

4% CO_2 in Luft
Spalt: $1,5\text{ cm}^{-1}$
Spalthöhe: 20 mm

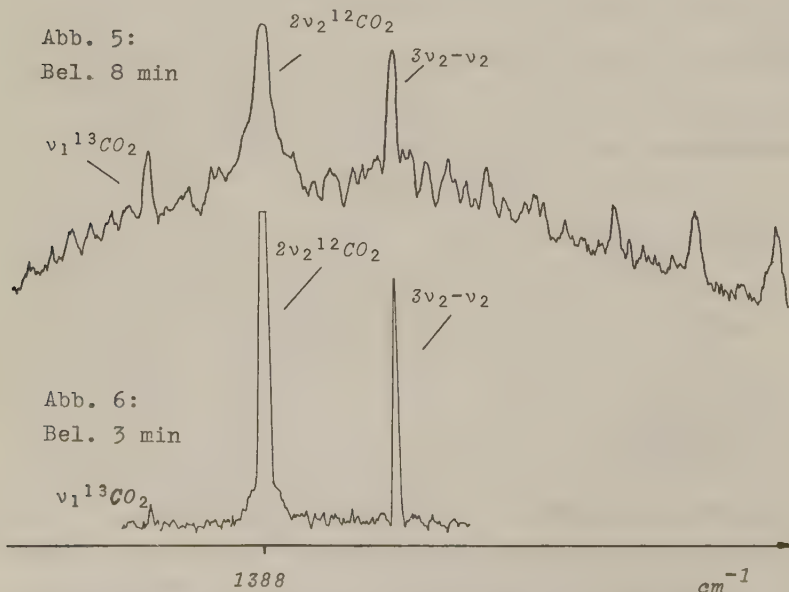


Abb. 5 und 6: Photographische Registrierung der Bildverstärkeraufnahme

Isotopenlinie nur grob abschätzen, während die Grundschwingungslinie von $^{12}\text{CO}_2$ bei allen Aufnahmen die Schwärzung des Films voll sättigt. In der 8 min. belichteten Aufnahme sind rechts zusätzlich die Ausläufer der Schwingungsrotationsbande von O_2 zu sehen. Bei längeren Belichtungszeiten steigt der Untergrund der Aufnahmen stark an, da besonders im mittleren Bereich der Bildverstärkerröhre zahlreiche intensive, von Ionen herführende Dunkelstromimpulse auftreten.

Anstelle der photographischen Auswertung wurde der gleiche Spektralbereich von CO_2 mit einer Fernsehkamera mit SEC-Röhre in der Weise aufgenommen, daß jede parallel zu den Spektrallinien liegende Zeile des Fernsehbildes in einen Kanal eines Vielkanalanalysators gespeichert wurde. Da die Zeilenlänge des Fernsehbildes nicht mit der Höhe der Spektrallinien übereinstimmte, wurde das Videosignal der Kamera getastet, so daß der Dunkelstrom auf beiden Seiten einer Spektrallinie nicht registriert wurde /62/.

Abb. 7 zeigt den Bereich der Grundschwingung von $^{12}\text{CO}_2$. Bei der Aufnahme des unteren Spektrums wurden 625 Einzelbilder entsprechend einer effektiven Registrierzeit von 12,5 s im Kernspeicher summiert. Wegen der geringen Empfindlichkeit der Fernsehröhre ist nur die Grundschwingungsbande von $^{12}\text{CO}_2$ zu sehen.

Die SEC-Röhre, Typ XQ 1190, Hersteller Fa. Siemens, hat eine Quantenausbeute der Photokathode von 25 mA/lumen. Eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit bietet die SEC-Bildröhre durch die Möglichkeit der Speicherung und

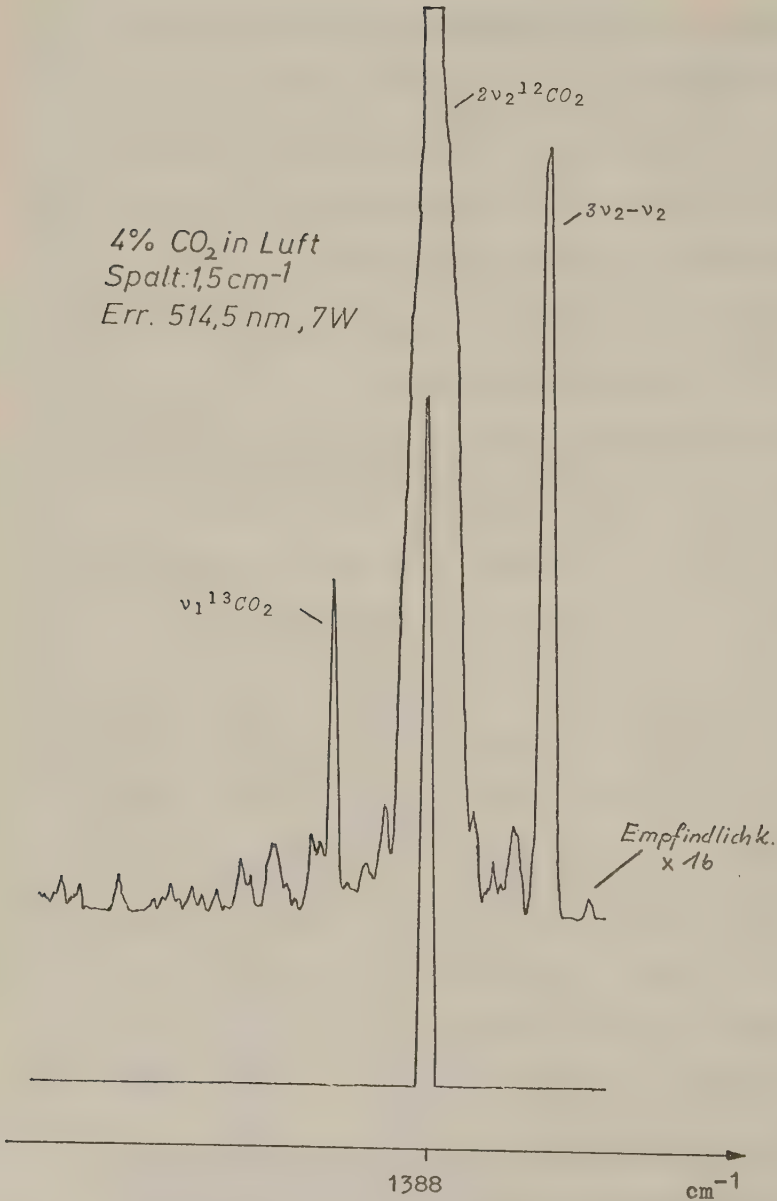


Abb. 7: Registrierung mit Bildverstärker und Fernsehkamera im Bereich der Fermi-Resonanz von CO_2 .

Integration einer beliebigen Zahl von Fernsehbildern in der Kameraröhre, bevor sie abgetastet werden. Zur Aufnahme des oberen Spektrums von Abb. 7 wurden 25 Bilder im Kernspeicher des Vielkanalanalysators summiert, wobei bei jedem Bild vor dem Abtasten und vor der Eingabe in den Vielkanalanalysator über 25 Fernsehbilder in der Kamera integriert wurde. Bei dieser Aufnahme wurden also ebenfalls 625 Bilder summiert, entsprechend einer effektiven Aufnahmezeit von 12,5 s. Jetzt sind alle 3 Linien deutlich sichtbar, jedoch lassen sich infolge Sättigung der Fernsehröhre keine echten Intensitätsverhältnisse angeben, wenngleich der dynamische Bereich etwas größer ist als bei den photographischen Aufnahmen.

Ein zur Zahl der gestreuten Ramanphotonen und damit zur Konzentration des nachzuweisenden Gases proportionales Signal wird erst dann erhalten, wenn die Fernsehanlage zusammen mit dem Bildverstärker so empfindlich ist, daß einzelne Photoelektronen nachgewiesen und damit gezählt werden können.

Die Isotopenlinie des $^{13}\text{CO}_2$ im Spektrum von Abb. 7 hat eine Signalintensität von ca. 20 Photoelektronen je Sekunde, d.h. daß die Bildverstärkerröhre mit der Fernsehkamera zum Nachweis einer Ramanlinie 250 Photoelektronen benötigte.

Die bisher erreichte Verkürzung der Meßzeit zum Nachweis von Ramanlinien gegenüber der Photomultiplierregistrierung läßt sich wie folgt abschätzen. Eine Registrierung des

Spektrenausschnitts in Abb. 4 von 50 cm^{-1} erforderte eine Zeit von 5 min. Bei der photographischen Aufnahme des verstärkten Spektrums (siehe Abb. 5 und 6) ist demgegenüber kein nennenswerter Zeitgewinn eingetreten. Mit der Fernsehkamera konnte das Spektrum in Abb. 7 mit einer effektiven Registrierzeit von 12,5 s erhalten werden. Andererseits kann in der gleichen Zeit mit der Bildverstärkerröhre und Fernsehkamera auch ein den doppelten Spektralbereich umfassendes Spektrum erhalten werden (der nutzbare Bereich auf der Photokathode der Fernsehkamera umfaßt etwa 16 mm), so daß man den erzielten Zeitgewinn mit etwa einem Faktor 100 angeben kann. Bei Einzelphotonenzählung ist eine weitere Verbesserung zu erwarten.

1.2.2. Untersuchungen mit einem Bildverstärker der 2. Generation

1.2.2.1. Eigenschaften der Bildverstärkerplatte

Bildverstärker der 2. Generation, zu der auch die wegen ihrer flachen Bauausführung so bezeichneten Bildverstärkerplatten (Micro Channel Plate Wafer Type) gehören, unterscheiden sich von denen der 1. Generation durch ihre unterschiedliche Funktionsweise und ihren Aufbau.

Bei der Bildverstärkerplatte werden die von der Photokathode emittierten Elektronen durch ein hohes elektrisches

Feld von ca. 3000 V/cm zu dem ungefähr 2mm entfernten Eingang des Mikro-Kanal-Verstärkers beschleunigt. Diese als Proximity-Focusing bezeichnete Abbildung des Ladungsbildes der Photokathode auf den Verstärkereingang geschieht ohne jegliche Verzerrung und Änderung in der Vergrößerung, im Gegensatz zu der bei Bildverstärkern der 1. Generation verwendeten elektromagnetischen oder elektrostatischen Abbildung, die auch bei Verwendung von gekrümmten Photokathoden nicht frei von Aberration und Astigmatismus ist. Als einen Nachteil der Proximity-Focusing-Methode muß man ein durch Feldemission hervorgerufenen stärkeres Kathodenrauschen in Kauf nehmen (siehe z.B. /61/).

Die Verstärkung der von der Photokathode ausgelösten Photoelektronen erfolgt nach dem Prinzip der Sekundärelektronenvervielfachung in vielen nebeneinander angeordneten Glasröhrchen von ca. 10 μ m Innendurchmesser, auf die im Inneren eine Elektronen emittierende PbO Schicht aufgebracht ist. Eingang und Ausgang der Kanäle sind mit einer Al-Schicht bedampft. Wird an diese Elektroden eine Spannung angelegt, so werden die in die Glasröhrchen eintretenden Elektronen an den Wänden vielfachreflektiert und erzeugen dort Sekundärelektronen. Es lassen sich dadurch 20 000 - 30 000 fache Verstärkungen erzielen. Jedem Punkt auf der Kathode ist ein Verstärkerkanal zugeordnet. Übersteigt der von einem Bildpunkt erzeugte Primärelektronenstrom eine gewisse Grenze, so geht die

Verstärkung des zugeordneten Kanals (andere benachbarte Kanäle nicht beeinflussend) in Sättigung. Bei einem etwas schlechteren Signal-Rauschverhältnis haben die Mikro-Kanal-Verstärker gegenüber den Verstärkern der 1. Generation diesen wesentlichen Vorteil, daß eine Überstrahlung schwacher Linien oder des ganzen Bildes durch starke Linien nicht auftreten kann.

Die aus dem Mikro-Kanal-Verstärker austretenden Elektronen werden durch eine Spannung von 5-6 kV zum Leuchtschirm beschleunigt, der aus einer auf eine Glasfaseroptik aufgebrachte Phosphorschicht besteht. Je nach Verwendungszweck lassen sich Phosphore mit unterschiedlichen Abklingzeiten und Emissionsmaxima im grünen oder blauen Spektralbereich einsetzen.

1.2.2.2. Experimenteller Aufbau und Durchführung der Messungen

Die Untersuchungen wurden mit einer von der Fa. Litton, USA hergestellten Bildverstärkerplatte Typ L-4263 mit 40 mm nutzbarem Kathodendurchmesser durchgeführt. Die Empfindlichkeit der Trialkali-Photokathode mit S20-Charakteristik beträgt $260 \mu\text{A}/\text{lumen}$, das Rauschen bei 20°C entspricht einer Hintergrundhelligkeit von $9,15 \cdot 10^{-12} \text{ lumen}/\text{cm}^2$ äquivalenter Beleuchtungsstärke. Die Verstärkung bei maximal zulässiger Mikro-Kanal-Spannung ist 9000-fach. Die Lichtausbeute des Phosphors

mit P11 Charakteristik hat bei 460 nm ein Maximum von 10^{-3} Photoelektronen/nm $\cdot$ eV. In diesem Spektralbereich liegt auch die Spitzenempfindlichkeit der S20 R Photokathode der nachgeschalteten EIC-Fernsehröhre von Siemens, Typ XQ 1330, mit der die Weiterverarbeitung der von der Bildverstärkerplatte verstärkten optischen Signale erfolgte. Die gute Quantenausbeute der Photokathode und die hohe Verstärkung der Primärelektronen im Target ergeben eine Empfindlichkeit der EIC-Röhre von mindestens 450 mA/lumen.

Die Erprobung der Nachweisempfindlichkeit der Bildverstärkerplatte wurde ebenfalls an der unter 1.1.1. beschriebenen Apparatur im Vergleich mit der Photomultiplierregistrierung durchgeführt. Die Bildverstärkerplatte (BVP) wurde dabei ebenfalls an dem Spektrographenausgang nach dem ersten Monochromator gehalten. Das auf dem Phosphorschirm der BVP erscheinende Bild wurde mit zwei identischen Objektiven der Öffnung 1 : 0,95 mit $f = 5$ cm Brennweite auf die Kathode der Schwachlichtfernsehkamera mit EIC-Röhre abgebildet. Die Fernsehkamera war dabei so justiert, daß die einzelnen Spektrallinien parallel zu den Fernsehzeilen lagen.

Das in der Fernsehkamera erzeugte Videosignal wurde verstärkt und anschließend diskriminiert. Da die Höhe der Spektrallinien geringer als die Länge der Fernsehzeilen war, wurden die diskriminierten Videosignale mit einer von SCHMID /62/ entwickelten Gate- und Steuerungselektronik so getastet, daß nur der Teil des Signals zur

weiteren Verarbeitung gelangte, der die von den jeweiligen spektralen Elementen herrührende Information beinhaltete. Diese diskriminierten Impulse jeder Fernsehzeile wurden in je einem Kanal des Vielkanalanalysators aufsummiert. Mit Beginn eines neuen Fernsehbildes wurde der im Multiscaling-Mode betriebene Vielkanalanalysator wieder auf die Anfangsstellung zurückgeschaltet, so daß die folgenden Fernsehzeilensignale in die ihnen zugeordneten Kanäle gezählt und aufsummiert werden konnten. Aus der typischen Zählfrequenz des Vielkanalanalysators von 1 MHz und der daraus resultierenden Totzeit von $1\mu s$ sowie einer Abtastzeit pro Fernsehbild mit 312 Zeilen von 20 ms Dauer ergibt sich, daß pro Zeile nur ungefähr 10 Impulse in einen Kanal eingezählt werden können, d.h. daß pro Fernsehzeile im Mittel nicht mehr als 10 Photoelektronen vom Vielkanalanalysator aufgelöst werden können.

Der Bildverstärkerplatte wurden getrennt regelbare Spannungen zugeführt, so daß Verstärkung und Kathodenspannung variiert werden konnten. Schon bei einer Kathodenspannung von -6V und den Nennspannungen am Mikrokanal-Verstärker und Leuchtschirm konnten am Phosphor auf die Kathode abgebildete Spektrallinien beobachtet werden. Bei einer Kathodenspannung von ca. -100 V war die Intensität der Linien am Phosphor die gleiche wie bei der Kathodennennspannung; die Linienschärfe und damit auch die Auflösung waren jedoch erheblich

schlechter (Faktor 3-4), was aus einem nicht homogenen Feldverlauf resultieren kann.

In Vorbereitung für Messungen mit gepulsten Lasern und für Messungen bei Tageslicht im Hinblick auf Raman-Lidar-Untersuchungen wurde die BVP zur Unterdrückung von Dunkelstromimpulsen und Hintergrundstrahlung mit einer Auftastschaltung nach Abb. 8 betrieben.

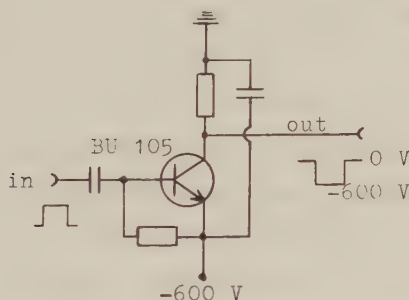


Abb. 8: Auftastschaltung

Dunkeltastung der BVP erfolgt dadurch, daß das Kathodenpotential auf das Potential des Mikro-Kanal-Verstärkereingangs gelegt wird. Ein TTL-Triggerimpuls mit einer zwischen 1 μ s und 200 μ s einstellbaren Länge steuert den Hochspannungsschalter an. Dieser liefert einen Impuls gleicher Länge, der das Potential an der Kathode innerhalb 100 ns von 0 Volt auf -600V bringt. Bei diesem Potential hat die Bildverstärkerplatte optimale Empfindlichkeit.

Aus der Messung des Intensitätsverhältnisses von Raman- zu Rayleighlinien bei verschiedenen Spaltbreiten ist für die Dunkelastung der BVP ein Wert kleiner 10^{-7} ermittelt worden.

Mit den folgenden Messungen sollte nun der Nachweis erbracht werden, daß das System aus BVP und Fernsehkamera empfindlich genug ist, um damit Einzelphotonenzählung durchführen zu können. Bei kontinuierlichem Betrieb jedoch ist der Dunkelstrom der BVP zu hoch, um Signalintensitäten von einigen Photoelektronen pro spektralem Element bei vertretbarer Meßzeit nachweisen zu können. Um den Dunkelstrom der BVP zu unterdrücken und um sicherzugehen, daß nicht mehr als 10 Photoelektronen pro spektrales Element von der Photokathode innerhalb der Abtastzeit eines Fernsehbildes emittiert werden, wurde die BVP mit einer Öffnungszeit von $100\mu\text{s}$ synchron mit der Bildwiederholfrequenz der Fernsehkamera von 50 Hz gegatet. Zum besseren Vergleich mit den Messungen, die mit der Bildverstärkerröhre durchgeführt wurden (siehe 1.2.1.), wurde mit der oben beschriebenen Anordnung das Ramanpektrum von natürlichem CO_2 im Bereich der Fermi-Resonanz untersucht. Zur Registrierung von Abb. 9 wurden 20 s benötigt. Da die Kathode der BVP nur während der Gateöffnungszeit von $100\mu\text{s}$ empfindlich ist, ist die effektive Meßzeit mit 0,1 s anzusetzen. Aus dieser Aufnahme ist zu ersehen, daß ein Intensitätsübersprechen

Abb. 9:

Bildverstärker-
registrierung

CO₂

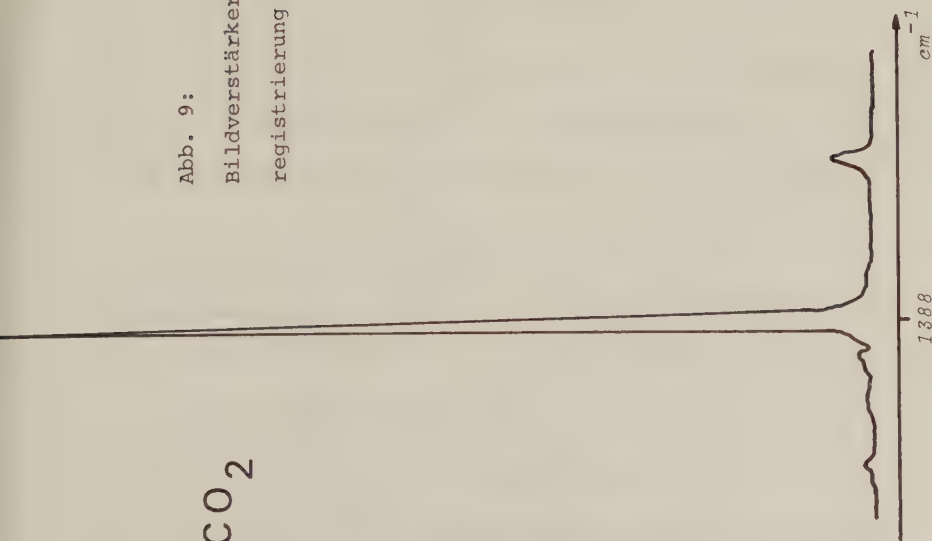
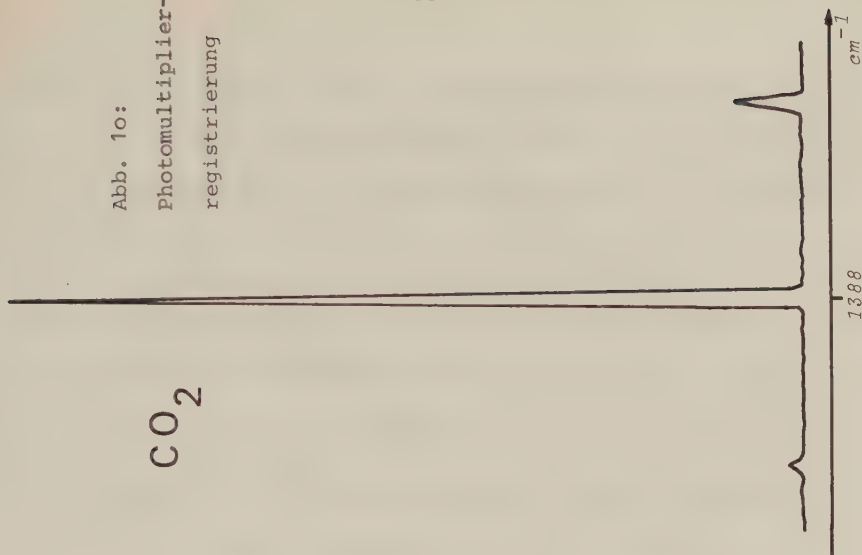


Abb. 10:

Photomultiplier-
registrierung

CO₂



der $2\nu_2$ -Schwingungslinie von $^{12}\text{CO}_2$ auf benachbarte spektrale Elemente sowie auf die um einen Faktor 70 schwächere ν_1 -Schwingungslinie von $^{13}\text{CO}_2$ oder auf die 13-mal schwächere Hotband von $^{12}\text{CO}_2$ nicht eintritt. Die $2\nu_2$ -Linie von $^{12}\text{CO}_2$ liegt von den beiden anderen Linien 18 cm^{-1} bzw. $21,5\text{ cm}^{-1}$ entfernt, was einem Abstand von 1,2 bzw. 1,6 mm auf der Photokathode entspricht. Abb. 10 zeigt den gleichen Spektralbereich, jedoch mit dem Photomultiplier registriert, bei gleicher Erregerleistung. Die Signalintensität der $2\nu_2$ -Schwingungslinie beträgt etwa 13 500 Photoelektronen / sec. Bei einer Transmission des 2. Monochromators von ca. 20 %, einer aber um einen Faktor 4 größeren Quantenausbeute des Photomultipliers (GaAs-Kathode bei 550 nm 34 %, Trialkaliekathode mit S20 Charakteristik 9 %), kann die Signalintensität der Bildverstärkerplatte um 25 % höher angesetzt werden. Da die Kathode der BVP nur während der Tastzeit von $100\text{ }\mu\text{s}$ empfindlich ist, wurden somit für die $2\nu_2$ Schwingungslinie von $^{12}\text{CO}_2$ im Mittel 1,7 Photoelektronen pro Gateöffnung registriert. Dementsprechend beträgt die Signalintensität der Hotband von $^{12}\text{CO}_2$ 0,1 Photoelektronen pro Gateöffnung, während für die Isotopenlinie 1 Photon bei 50 Gateöffnungen registriert wurde. Bei einer Gatefrequenz von 50 Hz finden während der Registrierdauer von 20 s 1000 Gateöffnungen statt, somit wurden zum Nachweis der $2\nu_2$ -Linie 1700 Photoelektronen, zum Nachweis der Hotband 115 und der Isotopenlinie 20 Photoelektronen aufsummiert.

Abb. 9 gibt jedoch die echten Intensitätsverhältnisse der 3 Linien nicht vollständig wieder. Der Grund dafür ist aber nicht in einem zu geringen dynamischen Bereich dieses Systems zu suchen, sondern liegt einerseits an der EIC-Fernsehröhre, die Empfindlichkeitsunterschiede auf der Kathodenfläche sowie unterschiedliche Verstärkung der Elektronen im Target aufweist, andererseits an der Vignettierung durch das optische Abbildungssystem zwischen Bildverstärkerplatte und Fernsehröhre. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde das Spektrum einer Wolframbandlampe von 551 nm bis 555 nm sowohl mit der Fernsehkamera und BVP als auch mit der Fernsehkamera allein registriert. Die Übereinstimmung des Empfindlichkeitsverlaufs bei beiden Aufnahmen deutet darauf hin, daß die starke Empfindlichkeitsabnahme in den Randgebieten durch die Fernsehröhre mit Abbildungssystem bedingt ist. Unter Berücksichtigung der auf diese Weise erhaltenen Empfindlichkeitsverteilung (Abb. 11, darüber der gleiche mit dem Photomultiplier registrierte Spektralbereich) lassen sich die wahren Intensitäten der 3 Linien von Abb. 9 angeben.



Abb. 11: Empfindlichkeitsverteilung der BVP u. Fernsehkamera

Es ist nun zu prüfen, ob mit der Bildverstärkerplatte und Fernsehkamera aus der Intensitätsbestimmung von Ramanlinien die Konzentration eines Gasgemisches bei bekannten Ramanstreuquerschnitten ermittelt werden kann. Abb. 12 zeigt die mit dem Photomultiplier registrierten Nachweislinien von CH_4 (ν_1 -Schwingung bei 2914 cm^{-1}) und HCl (ν_1 -Schwingung bei 2886 cm^{-1}). Mit einer Tastzeit von 10^{-4} s und einer Gatefrequenz von 50 Hz wurde der gleiche Spektralbereich mit BVP und Fernsehkamera registriert.

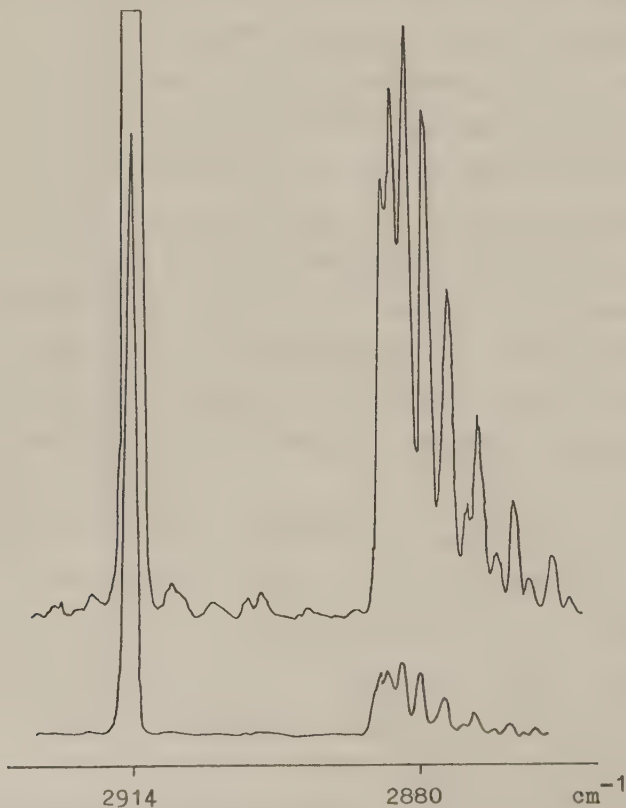


Abb. 12: Photomultiplierregistrierung der ν_1 -Schwingung von CH_4 und HCl .

Die Aufnahmezeit der Abb.13 betrug 90 s. Darüber ist die gleiche Aufnahme mit 6-facher Empfindlichkeit dargestellt. Unter Berücksichtigung der Empfindlichkeitsverteilung nach Abb. 11 ergibt sich für das integrierte Intensitätsverhältnis von CH_4/HCl der gleiche wie bei der Photomultiplierregistrierung ermittelte Wert.

Zur Aufnahme von Abb.14 wurde bei sonst gleichen Registrierbedingungen wie bei Abb.13 das Spektrographengitter so gedreht, daß die Nachweislinie von HCl an dieselbe Empfindlichkeitsstelle des Targets kam, wo bei Abb.13 die CH_4 -Linie lag. Die planimetrierte Linienintensität ergibt denselben Wert, der auch in Abb.13 nach der Empfindlichkeitskorrektur ermittelt worden ist.

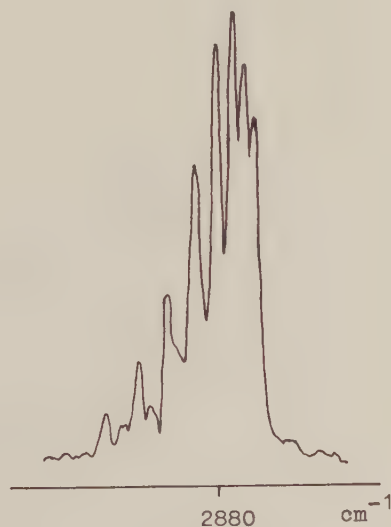
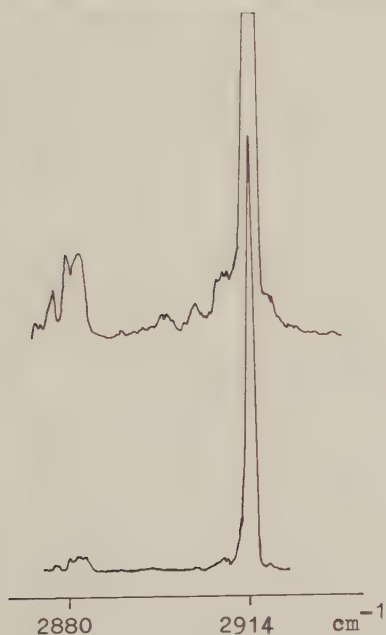


Abb. 13: ν_1 -Schwingungen
von HCl und CH_4

Abb. 14: ν_1 -Schwingung
von HCl

Neben der erwarteten Intensitätssteigerung ist in Abb. 14 auch eine Verbesserung der Auflösung gegenüber Abb. 13 zu beobachten. Die Q-Zweig-Linien von HCl mit $J = 1$ und $J = 2$ sind in Übereinstimmung mit der Photomultiplieraufnahme aufgelöst. Die unterschiedliche Auflösung bei diesen Aufnahmen ist im Wesentlichen durch die EIC-Röhre bedingt, deren Auflösung in den Randzonen nach /63/ um ca. 10 % schlechter als in der Mitte ist. Auch kann durch geringe Abweichungen von der Parallelität der Bildebenen der Fernsehröhre bzw. Bildverstärkerplatte oder der Abbildungsobjektive die Auflösung stark beeinträchtigt werden. Schon aus diesem Grund wäre die Verwendung einer Faseroptik als optischer Koppler zwischen BVP-Phosphor und Fernsehröhrenkathode vorteilhaft.

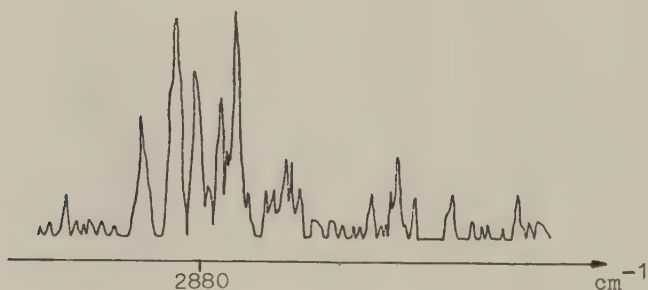


Abb. 15: Bildverstärkerregistrierung der ν_1 -Schwingung von HCl.

Um zu überprüfen, ob bei der BVP Zonen unterschiedlicher Auflösung vorkommen, wurde die Platte um ihre optische Achse gedreht, so daß die Testlinie auf verschiedene Stellen der Kathode und somit auch des Phosphors abgebildet wurde. Unterschiede in der Auflösung und in der Intensität konnten hierbei in dem von der Fernsehröhre genutzten Bereich nicht beobachtet werden.

Bei einer Herabsetzung der Registrierzeit bis zu 10 s konnte das Intensitätsverhältnis von CH_4/HCl mit genügender Genauigkeit bestimmt werden. Abb.15 zeigt mit einer Registrierdauer von 1,2 s die untere Nachweisgrenze der HCl-Linie. Hierbei sind im Mittel pro Gateöffnung 0,5 Photoelektronen je spektrales Element registriert worden. Bei einer Gatefrequenz von 50 Hz sind 60 Bilder im Vielkanalanalysator gespeichert worden. Die Spitzenintensität der Nachweislinie entspricht somit 30 Photoelektronen pro spektrales Element.

1.2.3. Diskussion der Ergebnisse

Die mit der Bildverstärkerplatte durchgeführten Messungen dienten der Erprobung und Überprüfung ihrer Eigenschaften bei Raman-Untersuchungen. Die Empfindlichkeit und Verstärkung der Bildverstärkerplatte reicht aus, um mit nachgeschalteter Fernsehkamera mit EIC-Röhre eine Einzelphotonenzählung zu ermöglichen. Mit dem zur Speicherung verwendeten Vielkanalanalysator können bis zu 10 Photoelektronen

je spektrales Element und Fernsehbild registriert werden; diese Beschränkung ist im Wesentlichen durch die geringe Zählfrequenz des Vielkanalanalysators verursacht. Zur Registrierung von hohen Signalintensitäten muß vor der Abspeicherung im Vielkanalanalysator eine Analog-Digitalwandlung des nun nicht mehr in Einzelpulse aufgelösten Videozeilensignals durchgeführt werden.

Die Kathodenempfindlichkeit war gleichmäßig für alle von der Fernsehröhre erfaßten Flächenelemente. Die Grenzauflösung der Bildverstärkerplatte liegt in der gleichen Größenordnung wie die der Fernsehröhre. Bei einer Gesamtmodulationstiefe von 10 % bei 100 % Objektkontrast können von der BVP und der Fernsehröhre 15 lp/mm aufgelöst werden. Die daraus errechenbare Auflösung stimmt mit der im Experiment ermittelten Auflösung von max. 1 cm^{-1} überein. Eine Variation dieser Auflösung auf der von der Fernsehkamera erfaßten Phosphorfläche von 15 mm ϕ konnte nicht festgestellt werden.

Eine Dunkelastung der BVP erfolgte dadurch, daß das Kathodenpotential auf gleiches Potential wie das des Mikrokanal-Verstärkereingangs gebracht wurde. Bei Tastzeiten $> 1 \mu\text{s}$ und Tastfrequenzen $< 1 \text{ kHz}$ trat keine Verschlechterung der Auflösung ein. Das gemessene Tastverhältnis bei Impulsdauern $> 1 \mu\text{s}$ war besser als 10^7 .

Das thermische Kathodenrauschen der verwendeten Bildverstärkerplatte von ca. 4 000 Photoelektronen / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ kann nach /64/ durch Kühlen um einen Faktor 100 verringert

werden, so daß dann auch bei kontinuierlichem Betrieb geringe Signalintensitäten gemessen werden können. Die gleichmäßige Aufhellung des Phosphors durch die Rauschphotoelektronen deutet darauf hin, daß in der BVP keine Feldemissionen an ungleichmäßigen Stellen der Kathode oder der Elektroden stattfinden. Szintillationen, die durch auf die Kathode prallende Ionen verursacht werden, sind im Dunkelstromrauschen selten zu beobachten (2-5 c/min). Bei hohen Signalintensitäten kann jedoch ein durch Ionen hervorgerufenen Feedback eintreten. Die Multiplexregistrierung mit der BVP bietet eine wesentliche Verkürzung der Meßzeit gegenüber der Einzelkanalregistrierung mit dem Photomultiplier. Die Registrierungsdauer für die Multiplieraufnahme in Abb.12 beträgt 70 s. Die effektive Meßzeit zur Aufnahme dieses Spektralbereichs mit Bildverstärkerregistrierung (Abb. 13) beträgt 0,45 s. Die damit erzielbare Meßzeitverkürzung von einem Faktor 155 ist noch mit einem Faktor 2 zu multiplizieren, da der in Abb.13 registrierte Spektralbereich von $20 \text{ \AA}$ nur die Hälfte der nutzbaren Kathodenfläche der Fernsehröhre umfaßt, so daß bei voller Kathodenausleuchtung eine Meßzeitverkürzung von einem Faktor 310 zu erhalten ist. Dieser Wert entspricht auch der maximal erreichbaren Meßzeitverkürzung. Bei einer Modulationstiefe von 10 % lassen sich pro Bildhöhe ca. 300 Fernsehzeilen auflösen und somit 300 spektrale Elemente gleichzeitig registrieren.

2. Zur Theorie der Intensitäten von Ramanlinien

2.1. Ramanstreuquerschnitte von Gasen

Die Intensität einer Ramanlinie wird durch den einem Energieübergang eines Moleküls vom Zustand E_l in den Zustand E_m zugeordneten Streuquerschnitt $\sigma(l \rightarrow m)$ bestimmt, wobei die Energieniveaus durch die Quantenzahlen des Gesamtdrehimpulses J, J' , durch die Quantenzahlen der Projektion des Gesamtdrehimpulses auf eine raumfeste Z-Achse M, M' , durch die Schwingungsquantenzahlen v, v' und durch die Quantenzahlen n, n' , die die restlichen Quantenzahlen enthalten, charakterisiert sind. Für ein System frei orientierbarer Moleküle hängt die Intensität der Ramanstreuung weiterhin ab von der Teilchendichte N , von der Summe der Besetzungswahrscheinlichkeiten der entarteten Zustände des Ausgangszustandes, vom Entartungsgrad des Ausgangszustandes bezüglich des Kernspins g_s , sowie von der Erregerstrahlungsleistung pro Flächeneinheit I_0 . Im thermischen Gleichgewicht wird die Besetzungswahrscheinlichkeit des Ausgangszustandes durch die Boltzmannstatistik beschrieben. Für die in den Raumwinkel 4π abgegebene Strahlungsleistung, die ebenso wie der Streuquerschnitt von der Wellenzahl γ_0 der Erregerstrahlung abhängig ist, gilt:

$$I(\gamma)_{\substack{e \rightarrow n \\ (e \rightarrow m)}} = \sigma(\gamma)_{\substack{e \rightarrow n \\ (e \rightarrow m)}} \cdot g_s \cdot N \cdot (2J+1) \cdot \frac{e^{-E_e/kT}}{Z} \cdot I_0 \quad (1)$$

E_1 ist hierbei die Energie des Ausgangszustandes, k die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur. Die Zustandssumme Z ist gegeben durch

$$Z = \sum_{v, j, n} \exp \left(- \frac{E(v, j, n)}{kT} \right)$$

Der totale Streuquerschnitt eines Übergangs $l \rightarrow m$ läßt sich unter den in der Polarisierbarkeitstheorie von PLACZEK /10/ gemachten Voraussetzungen durch die Matrixelemente der Komponenten des Polarisierbarkeitstensors α_{rs} ausdrücken. Bei Abwesenheit äußerer Felder sind der Ausgangs- und Endzustand bezüglich der magnetischen Quantenzahl M bzw. M' entartet. Es muß deshalb über alle möglichen Zustände mit den Quantenzahlen M, M' summiert und durch den Entartungsgrad des Ausgangszustandes $(2J + 1)$ dividiert werden:

$$\sigma_{(l \rightarrow m)}(\nu) = \frac{2^7 \pi^5}{9} \left(\nu_0 + \nu_{(l \rightarrow m)} \right)^4 \frac{1}{2J+1} \sum_{MM'} \sum_{rs} |\alpha_{rs}|^2 \quad (2)$$

$\nu_0 = \nu_{(l \rightarrow m)}$

$\nu_{(l \rightarrow m)}$ ist die Wellenzahl des Ramanübergangs $l \rightarrow m$. Ist der Polarisierbarkeitstensor reell und symmetrisch, läßt er sich in einen isotropen und einen anisotropen Anteil zerlegen.

Zur Durchführung der Summation über die magnetischen Quantenzahlen in Gl. (2) ist es zweckmäßig, die kartesischen Komponenten des Polarisierbarkeitstensors in irreduzible sphärische Tensorkomponenten f_{tq} zu transformieren.

Für die Abhängigkeit des totalen Streuquerschnitts von dem als Linienstärke $L^{(0)}$ und $L^{(2)}$ bezeichneten isotropen bzw. anisotropen Anteil des irreduziblen sphärischen Polarisierbarkeitstensors erhält man nach PLACZEK /10/, /11/ und ALTMANN /14/:

$$\sigma(\nu)_{(e \rightarrow m)} = \frac{2^3 \pi^5}{9} (\nu_0 + \nu_{(e \rightarrow m)})^4 \frac{1}{2J+1} \left[L^{(0)} \frac{\nu' j' n'}{\nu j n} + L^{(2)} \frac{\nu' j' n'}{\nu j n} \right], \quad (3)$$

wobei die von den magnetischen Quantenzahlen unabhängigen Linienstärken durch die Komponenten des irreduziblen sphärischen Polarisierbarkeitstensors im raumfesten Koordinatensystem gegeben sind:

$$L^{(t)} \frac{\nu' j' n'}{\nu j n} = \sum_{q, M, M'} \left| \left(f_{tq} \right) \frac{\nu' j' n' M'}{\nu j n M} \right|^2 \quad (4)$$

$q = -t, -t+1, \dots, t-1, t.$

Der Index $t = 0$ bzw. 2 unterscheidet Spur- und Anisotropiestreuung.

Gl. (3) gibt den einem einzelnen Übergang zugeordneten Streuquerschnitt einer Ramanlinie, z.B. einer Schwingungsrotationslinie oder einer reinen Rotationslinie an.

Wie bei ALTMANN und STREY /12/ und /14/ gezeigt wird, lassen sich die Linienstärken für ein symmetrisches Kreiselmolekül bzw. für ein lineares Molekül mit Hilfe der Wignerschen 3-J-Symbole explizit anschreiben:

$$L^{(t)} \frac{\nu' j' k'}{\nu j k} = (2j'+1)(2j+1) \left(\begin{matrix} j' & t & j \\ -k' & \bar{q} & k \end{matrix} \right)^2 \left| \bar{f}_{t\bar{q}} \frac{\nu'}{\nu} \right|^2 \quad (5)$$

$\bar{q} = k' - k,$

wobei $\bar{f}_{tq}$ die irreduziblen sphärischen Komponenten des Polarisierbarkeitstensors im molekülfesten System sind.

Will man den Gesamtstreuquerschnitt einer Schwingungsbande berechnen, muß über sämtliche zu dem betrachteten Schwingungsübergang gehörende Rotationsübergänge summiert werden.

Das Ergebnis dieser Rechnung zeigt (siehe /10/, /12/), daß der Streuquerschnitt einer Schwingungs-Rotationsbande unabhängig vom angeregten Rotationszustand der Moleküle und gleich dem über alle möglichen Orientierungen gemittelten Streuquerschnitt nichtrotierender, im Raum festgehaltener Moleküle ist:

$$\sigma(v)^{v'}_v = \frac{2^7 \pi^5}{9} (v_0 + v_v^{v'})^4 \sum_{rs} |(\bar{\alpha}_{rs})^{v'}_v|^2 \quad (6)$$

$\bar{\alpha}_{rs}$ sind die Komponenten des Polarisierbarkeitstensors im molekülfesten Koordinatensystem. Die Abhängigkeit der Wellenzahl $\nu^{v'}_v$ von der Rotationsquantenzahl wurde vernachlässigt.

Sind die Voraussetzungen der Placzekschen Polarisierbarkeitstheorie erfüllt, lassen sich die Invarianten des Polarisierbarkeitstensors, der lineare Mittelwert und die Anisotropie als Funktion der Normalkoordinaten q_j der j -ten Normalschwingung entwickeln. Beschränkt man sich bei der Berechnung der Matrixelemente auf die

Änderung einer Schwingungsquantenzahl $\nu_j \rightarrow \nu_j + 1$, so erhält man für den auf die Raumwinkeleinheit $d\Omega$ bezogenen differentiellen Streuquerschnitt einer Schwingungsbande bei einer zur Ausbreitungsrichtung und linearen Polarisation der Erregerstrahlung senkrechten Beobachtungsrichtung (Ableitung bei PLACZEK /10/ und BRANDMÜLLER u. M. /15/) den Ausdruck:

$$\frac{d\sigma(\nu)_{\nu_j}^{\nu_j'}}{d\Omega} = \frac{(2\pi)^4}{45} (\nu_0 - \nu_j)^4 \frac{b_j^2 \cdot g_j}{1 - \exp(-h c \nu_j / kT)} (45 a_j'^2 + 7 \gamma_j'^2) \quad (7)$$

wobei a_j' den Mittelwert und $\gamma_j'^2$ die Anisotropie des nach der Normalkoordinate q_j abgeleiteten Polarisierbarkeitsensors, ν_j die Wellenzahl der Raman-Schwingungslinie, $b_j^2 = h/8\pi^2 c \nu_j$ das Quadrat der Nullpunktsamplitude und g_j den Entartungsgrad der j -ten Normalschwingung bezeichnet. In Gl. (7) ist der differentielle Streuquerschnitt für eine Stokessche Ramanschwingungsbande angeschrieben. Er ist über den Exponentialfaktor von der Temperatur der streuenden Moleküle abhängig. Falls die Frequenz der Erregerstrahlung nicht in Resonanz mit Elektronenübergangsfrequenzen und Rotations- und Schwingungsfrequenzen der Moleküle ist, sind a_j' und $\gamma_j'^2$ konstant. Der Streuquerschnitt hängt somit bei einer Änderung der Erregerstrahlungsfrequenz nur über den Faktor $(\nu_0 - \nu_j)^4$ von der Frequenz der Erregerlinie ab. Umgekehrt zeigen Abweichungen des Streuquerschnitts von der $(\nu_0 - \nu_j)^4$ -Abhängigkeit bei Änderung der Erregerfrequenz ein

Annähern an die Elektronenabsorptionsbanden an und deuten damit auf einen beginnenden Resonanz-Ramaneffekt hin, bei dem die a_j' und die $\gamma_j'^2$ nicht mehr konstant sind.

Für die in die Raumwinkeleinheit $d\Omega$ gestreute Intensität (Strahlungsleistung) I_j einer Raman-Schwingungs-Rotationsbande eines Moleküls ergibt sich:

$$I(\nu)_j = \frac{\alpha(\nu)_{\nu_j'}^{\nu_j'}}{d\Omega} \cdot I_0 \quad (8)$$

Wird nur der Anteil der Streustrahlung, dessen Polarisationsrichtung parallel zu der der Erregerstrahlung ist, beobachtet, so erhält man die Intensität

$$I_{\parallel} \sim 45 a'^2 + 4 \gamma'^2,$$

während der Anteil der Streustrahlung, dessen Polarisationsrichtung senkrecht zu der der Erregerstrahlung ist, die Intensität

$$I_{\perp} \sim 3 \gamma'^2$$

liefert.

Der Depolarisationsgrad einer Ramanlinie ist definiert als

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{3 \gamma'^2}{45 a'^2 + 4 \gamma'^2} \quad (8a)$$

und kann Werte zwischen 0 und $\frac{3}{4}$ annehmen.

2.2. Ramanstreuquerschnitte von Flüssigkeiten

Gl. (7) ist mit der Voraussetzung der Polarisierbarkeitstheorie abgeleitet worden, daß die streuenden Moleküle im Raum frei orientierbar sind. Für Gase bei geringem Druck trifft diese Forderung zu, nicht jedoch für Flüssigkeiten. In der flüssigen Phase verändert sich durch den Einfluß der Nachbarmoleküle sowohl das elektrische Feld am Ort eines Moleküls als auch die Polarisierbarkeit des Moleküls selbst.

Dieser innere Feldeffekt und die zwischenmolekularen Wechselwirkungen verursachen Abweichungen der Ramanpektren von Flüssigkeiten gegenüber den von Gasen bezüglich Linienlage, Linienbreite, Temperaturverhalten und Linienintensität. Beim Übergang von der gasförmigen in die flüssige Phase erhöht sich im allgemeinen der Streuquerschnitt einer Ramanlinie, so daß - hält man an der Anwendbarkeit der Polarisierbarkeitstheorie fest - Gl. (7) mit einer Korrektur bezüglich des inneren Feldes und der zwischenmolekularen Wechselwirkungen zu versehen ist. In der Literatur sind verschiedene Korrekturformeln zu finden /16/, /17/, die jedoch ausschließlich den inneren Feldeffekt beschreiben. Sie sind im allgemeinen Funktionen des Brechungsindex der Flüssigkeit von der Form, wie sie z.B. bei ECKHARDT und WAGNER /16/ angegeben werden:

$$L = \frac{n_s}{n_o} \cdot \frac{(n_s^2 + 2)^2 \cdot (n_o^2 + 2)^2}{81}, \quad (9)$$

wobei n_o und n_s die Brechungsindices der Flüssigkeit für die Wellenlänge der Erregerstrahlung bzw. der Streustrahlung sind. Gl. (9) wurde vom Onsagerschen Flüssigkeitsmodell der dielektrischen Polarisierung der Moleküle ausgehend für einen Absorptions- und folgenden spontanen Emissionsvorgang der Moleküle abgeleitet und ist streng genommen nicht für den Ramanstreuungsprozeß anwendbar.

Neben dem inneren Feldeffekt können zwischenmolekulare Wechselwirkungen die Intensitäten von Ramanlinien in der flüssigen Phase beeinflussen. Der Einfluß der Nachbarmoleküle verändert die Beweglichkeit und die Verteilung der Elektronen eines Moleküls und kann dadurch eine Änderung der Polarisierbarkeit und Symmetrie der Moleküle verursachen.

Wie eine von HESS und BRANDMÜLLER /18/ durchgeführte Störungsrechnung zeigt, wirken sich die zwischenmolekularen Kräfte im wesentlichen nur auf die Anisotropiestreuung eines Moleküls aus. Die Streuquerschnitte totalsymmetrischer Schwingungslinien dagegen bleiben durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen unverändert, vorausgesetzt, daß es in der flüssigen Phase nicht zur Bildung von Molekülkomplexen kommt. Der Einfluß zwischenmolekularer Wechselwirkungen auf die Polarisierbarkeit der Moleküle läßt sich daher aus der Abhängigkeit

des Depolarisationsgrades und der Wellenzahl einer Ramanlinie vom Aggregatzustand abschätzen.

2.3. Methoden zur Bestimmung absoluter Streuquerschnitte

Nach Gl. (1) bzw. Gl. (8) läßt sich der absolute Streuquerschnitt einer Ramanlinie direkt aus dem Verhältnis von Erregerstrahlungsleistung pro Flächeneinheit und Streustrahlungsleistung bestimmen. Der lineare dynamische Bereich verfügbarer Lichtdetektoren reicht jedoch nicht aus, um ein Intensitätsverhältnis von ca. 10^{16} zu überstreichen. Zur Abschwächung des Erregerlichts ist man deshalb auf Filter bekannter Transmission angewiesen. SKINNER und NILSEN /19/ haben auf diese Weise den absoluten Streuquerschnitt der ν_2 -Schwingungslinie von flüssigem Benzol bestimmt. Eine weitere Absolutmessung dieses Streuquerschnittes erfolgte von KATO und TAKUMA /20/ durch den direkten Vergleich der Erregerstrahlung und der Streustrahlung mit der Intensität eines Schwarzen Strahlers.

Eine andere Methode zur Bestimmung der Streuquerschnitte von Ramanlinien, bei der jedoch die relative spektrale Empfindlichkeit der gesamten Apparatur bekannt sein muß, besteht in einem Vergleich der Streuintensität der betreffenden Ramanlinie mit der Rayleighstreuintensität. Der absolute Streuquerschnitt der Ramanlinie ν_1 bei 459 cm^{-1} von CCl_4 wurde auf diese Weise von BRANDMÜLLER und SCHRÖTTER /21/ in der flüssigen Phase gemessen. An Gasen

wurden von YOSHINO und BERNSTEIN /22/ nach dieser Methode Streuquerschnittsmessungen durchgeführt. Der Rayleighstreuquerschnitt läßt sich aus dem Depolarisationsgrad der Rayleighstreuung, dem Brechungsindex und der Dichte des Gases bestimmen (siehe z.B. STUART /23/). Mie-Streuung an kleinen Partikeln kann sich jedoch der Rayleighstreuung überlagern, so daß die Intensität der Rayleighlinie verfälscht wird. Dieser Fehler läßt sich durch Intensitätsvergleich bei verschiedenen Drücken reduzieren. Eine Erhöhung der Rayleighintensität durch Streuung an Glasoberflächen der Küvette kann durch eine Vergleichsmessung bei evakuierter Küvette eliminiert werden. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung absoluter Streuquerschnitte bietet eine Vergleichsmessung mit Ramanlinien, deren Intensitäten berechenbar sind. Nach Gl. (3) läßt sich der Streuquerschnitt einer Ramanlinie durch die Linienstärken $L^{(0)}$ und $L^{(2)}$ ausdrücken. Reine Rotations-Ramanlinien sind depolarisiert. Ihre Streuquerschnitte werden durch den anisotropen Anteil des nicht abgeleiteten Polarisierbarkeitstensors bestimmt, das heißt durch die optische Anisotropie γ_0^2 . Die optische Anisotropie läßt sich experimentell aus dem Depolarisationsgrad der Rayleighbande

$$S = \frac{3 \gamma_0^2}{45 \alpha_0^2 + 4 \gamma_0^2} \quad , \quad (10)$$

sowie aus dem Brechungsindex bei der Erregerwellenlänge

$$n = 2\pi N\alpha_0 + 1, \quad (11)$$

mit α_0 der mittleren statischen Polarisierbarkeit und N der Teilchendichte, bestimmen.

Die von BRIDGE et al. /24/, ROWELL et al. /25/ und ALMS et al. /26/ bei verschiedenen Erregerwellenlängen gemessenen Depolarisationsgrade von Wasserstoff und Stickstoff und die daraus ermittelten Anisotropien bestätigen die von KOLOS et al. /27/, VICTOR et al. /28/, FORD et al. /29/ und DALGARNO et al. /30/ berechneten Werte der optischen Anisotropie und ihre Wellenlängenabhängigkeit. Berechnungen der optischen Anisotropie für andere einfache Moleküle sind bisher nicht durchgeführt worden, jedoch liegen experimentell aus dem Depolarisationsgrad der Rayleighbande ermittelte Werte der optischen Anisotropie für die Gase O_2 , CO_2 , CO , N_2O , OCS und CS_2 vor /26/, /25/.

Mit der Kenntnis der optischen Anisotropie lassen sich die Streuquerschnitte der Rotations-Ramanlinien eines Moleküls nach Gl. (3) berechnen und als Vergleichslinien zur Bestimmung absoluter Streuquerschnitte benutzen. Als Referenzlinie hat sich insbesondere die dem Übergang $J = 1 \rightarrow 3$ zugeordnete Rotationslinie von Wasserstoff bei 587 cm^{-1} bewährt, deren Verwendung zuerst von GOLDEN und CRAWFORD /96/ vorgeschlagen wurde.

3. Experimentelle Bestimmung von Ramanstreuquerschnitten

3.1. Der absolute Streuquerschnitt der Raman-Schwingungslinie von Stickstoff

Die in der neueren Literatur angegebenen Streuquerschnitte von Ramanlinien wurden häufig relativ zum Q-Zweig der Schwingungsrotationsbande von Stickstoff gemessen (siehe z.B. Zitate in /31/), weil sich N_2 wegen seiner Inertheit anderen Gasen problemlos beimischen läßt und somit als innerer Standard dienen kann. Weiterhin ist die Kenntnis von Ramanstreuquerschnitten relativ zu dem der N_2 -Schwingungslinie notwendig, um gasförmige Schadstoffkonzentrationen in der Atmosphäre mit dem Raman-Lidar-Verfahren bestimmen zu können, da hierbei relativ zum Signal des Luftstickstoffes gemessen wird, dessen Partialdruck weitgehend konstant ist.

Wie in Abschnitt 2.3. erwähnt, bieten sich zur Bestimmung absoluter Streuquerschnitte Vergleichsmessungen mit Rotationslinien bekannten Streuquerschnitts an. Da die optische Anisotropie und ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge für Wasserstoff experimentell und theoretisch am besten gesichert ist, wurde zur Messung des absoluten Streuquerschnitts von N_2 Wasserstoff als Vergleichssubstanz gewählt.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Streuquerschnittsmessungen mit der Vergleichssubstanz als internem und als externem Standard durchzuführen, um etwaige systematische

Fehler auszuschließen, wie z.B. die Dejustierung der optischen Anordnung beim Wechsel der Küvetten oder eine falsche Partialdruckbestimmung beim Abfüllen der Küvette wegen schlechter Durchmischung der Gase.

Zur Absicherung der Ergebnisse wurde der absolute Streuquerschnitt des Q-Zweiges der Schwingungsrotationsbande von Stickstoff zusätzlich durch Messungen relativ zur stärksten N_2 -Rotationslinie $J = 6 \rightarrow 8$ ermittelt.

Für den differentiellen Streuquerschnitt einer durch Anisotropiestreuung bestimmten Stokesschen reinen Rotationslinie des S-Zweiges ($\Delta J = +2$) eines linearen Moleküls ergibt sich nach Gl. (3) und Gl. (5) mit $t = 2$

$$\frac{d\sigma_{st}}{d\Omega} = \frac{2^4 \pi^4}{45} (\nu_0 - \nu_R)^4 \frac{3(J+1)(J+2)}{2(2J+3)(2J+1)} \cdot 7 r_0^2. \quad (12)$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß die pro Raumwinkeleinheit $d\Omega$ gestreute Strahlung senkrecht zur linearen Polarisations- und Einfallrichtung des Erregerlichts beobachtet wird. Unter Berücksichtigung der thermischen Besetzung und der Entartung des Ausgangszustandes sowie des Gewichtungsfaktors des Kernspins g_s folgt für den temperaturabhängigen Streuquerschnitt und damit für die Intensität einer Rotationslinie nach Gl. (1) und Gl. (12):

$$I_{st} = N \left(\frac{d\sigma_{st}}{d\Omega} \right) I_0 = \frac{(2\pi)^4 g_s}{45} N (\nu_0 - \nu_R)^4 \frac{3(J+1)(J+2)(2J+1)}{2(2J+3)(2J+1) \cdot Z} \cdot 7 r_0^2 e^{\frac{-J(J+1)hcB}{kT}}. \quad (13)$$

Dabei ist B die Rotationskonstante und ν_R die Wellenzahl des Rotationsübergangs.

Bei H_2 ist der Gewichtsfaktor der Kernspinstatistik $g_s = 3$ für ungerade J und $g_s = 1$ für gerade J . Entsprechend Gl. (13) läßt sich die Intensität einer Antistokes'schen reinen Rotationslinie des S-Zweiges ($\Delta J = +2$) anschreiben:

$$I_{Ast} = \frac{(2\pi)^4 \cdot g_s}{45} (\nu_0 + \nu_R)^4 \frac{3(J+1)(J+2)(2J+5)}{2(2J+3)(2J+5) \cdot 2} I_c N \tau \rho^2 \cdot e^{-\frac{(J+2)(J+3)hcB}{kT}} \quad (14)$$

Aus dem Intensitätsverhältnis einer Stokes'schen und Antistokes'schen Rotations-Ramanlinie der S-Zweige

$$\frac{I(J)_{St}}{I(J)_{Ast}} = \frac{(\nu_0 - \nu_R)^4}{(\nu_0 + \nu_R)^4} \cdot e^{\frac{4(J+\frac{3}{2})hcB}{kT}} \quad (15)$$

läßt sich die spektroskopische Temperatur des untersuchten Gases bestimmen.

Die Streuquerschnittsmessungen wurden relativ zu der stärksten H_2 -Rotationslinie bei 587 cm^{-1} , die dem Übergang $J = 1 \rightarrow 3$ zugeordnet ist, durchgeführt. Daneben wurden die Intensitäten der H_2 -Rotationslinien $J = 0 \rightarrow 2$ bei 354 cm^{-1} , $J = 2 \rightarrow 4$ bei 814 cm^{-1} und $J = 3 \rightarrow 5$ bei 1034 cm^{-1} dazu benutzt, um die Genauigkeit der Messungen und der Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit zu überprüfen.

Aus den Berechnungen in /29/ wurde die optische Anisotropie von H_2 ermittelt und zusammen mit den experimentellen Werten von /24/ und /25/ in Abhängigkeit von der Wellenzahl in Abb. 16 dargestellt, aus der durch Interpolation der

der jeweiligen Erregerwellenlänge entsprechende Wert für die optische Anisotropie entnommen wurde.

Als Mittelwert mehrerer Messungen mit 514,5 nm-, 488 nm- und 457,9 nm-Erregung wurde bei einer Raumtemperatur von (296 ± 2) K für Wasserstoff eine spektroskopische Temperatur von (299 ± 1) K ermittelt.

In Tab. 1 ist der berechnete differentielle Streuquerschnitt der den Übergängen $J = 0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 4$ und $3 \rightarrow 5$ zugeordneten Rotationslinien von Wasserstoff für eine Temperatur von 299 K bei verschiedenen Erregerwellenlängen angegeben. Die Rotationszustandssumme von H_2 ergibt bei 299 K den Wert 7,7045.

Übergang	Erregerwellenlängen λ_0 (nm)				
	514,5	488	457,9	363,8	351,1
$0 \rightarrow 2$	0,40304	0,50534	0,6631	1,8138	2,1256
$1 \rightarrow 3$	1,1705	1,4713	1,9364	5,3453	6,2718
$2 \rightarrow 4$	0,16944	0,21354	0,28187	0,78516	0,92236
$3 \rightarrow 5$	0,11326	0,14311	0,18945	0,53246	0,62625

Tab. 1: Differentielle Streuquerschnitte $\frac{d\sigma}{d\Omega} \left[\frac{10^{-30} \text{ cm}^2}{\text{sr}} \right]$
der H_2 -Rotationslinien für $T = 299$ K.

Der Fehler bei der Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit mit der Wolframbandlampe läßt sich aus dem Verhältnis der aus dem Experiment ermittelten Streuquerschnitte zweier

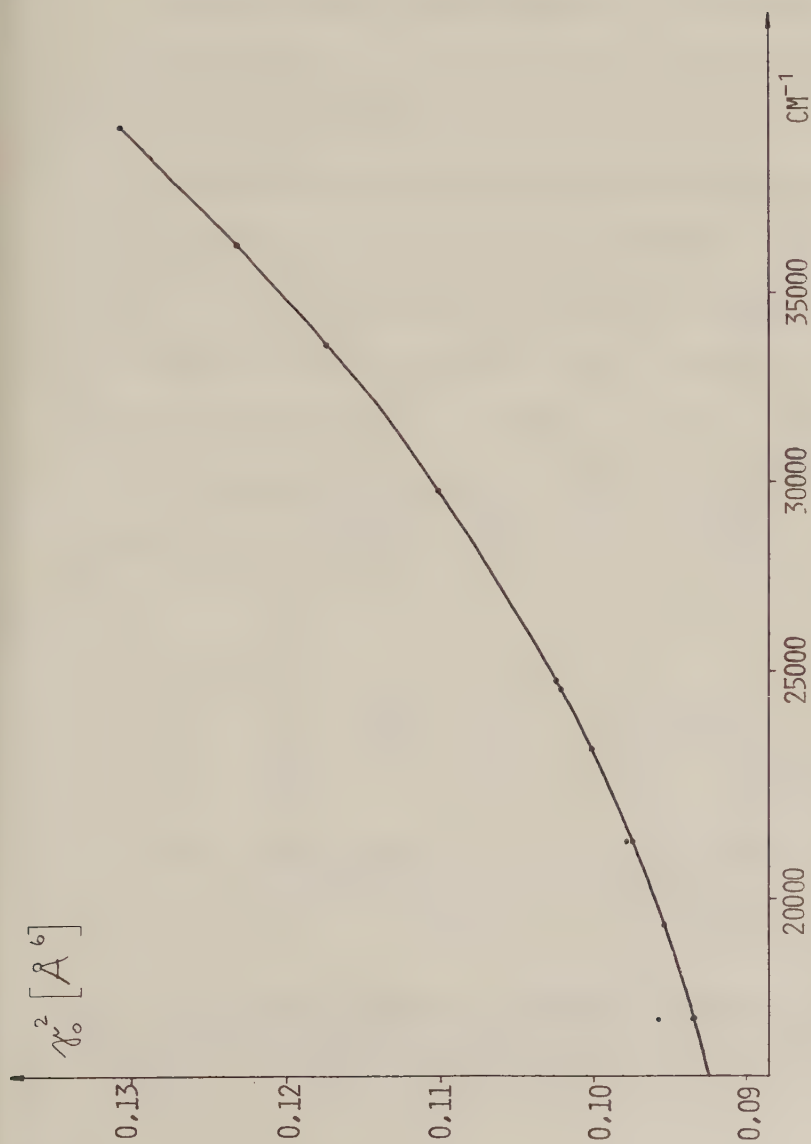


Abb. 16: Optische Anisotropie von H₂

Wasserstoffrotationslinien im Vergleich zum theoretischen Ergebnis bestimmen. In Tab. 2 sind die prozentualen Abweichungen der gemessenen Streuquerschnittsverhältnisse angegeben. Der experimentell bestimmte Streuquerschnitt einer H_2 -Rotations-Ramanlinie relativ zur stärksten Rotationslinie $J = 1 \rightarrow 3$ weicht von dem berechneten Streuquerschnittsverhältnis bei Erregung im Sichtbaren um maximal $\pm 2,6 \%$ und im UV-Bereich um max. $\pm 9,2 \%$ ab. Da der Fehler bei der Bestimmung der Linienintensitäten dabei mit 2% im Sichtbaren und mit 5% im UV-Bereich bereits berücksichtigt ist, sind die in Tab. 2 angegebenen Werte als Fehler bei der Ermittlung der spektralen Apparateempfindlichkeit anzusehen. Der größere Fehler im UV ist durch die Meßungenauigkeit infolge der geringen Strahlungsleistung der Wolframbandlampe in diesem Bereich bedingt.

$\frac{d\sigma}{d\Omega}(J \rightarrow J') \frac{d\sigma}{d\Omega}(1 \rightarrow 3)$	Erregerwellenlänge λ_0 (nm)				
	514,5	488	457,9	363,8	351,1
$\frac{d\sigma}{d\Omega}(3) / \frac{d\sigma}{d\Omega}(1)$	1,26	-1,32	-2,6	0,95	-
$\frac{d\sigma}{d\Omega}(2) / \frac{d\sigma}{d\Omega}(1)$	1,4	2,3	2,35	7,34	-8,6
$\frac{d\sigma}{d\Omega}(0) / \frac{d\sigma}{d\Omega}(1)$	0,6	-0,2	-2,4	-5,7	9,2

Tab. 2: Prozentuale Abweichung der experimentell bestimmten H_2 -Streuquerschnitte von den berechneten.

Die Messungen zur Ermittlung des absoluten Streuquerschnitts der N_2 -Schwingungsbande wurden bei verschiedenen Erregerwellenlängen des Ar^+ -Lasers zwischen 514,5 und 351,1 nm durchgeführt, um zu überprüfen, ob bei N_2 im nahen UV ein beginnender Resonanz-Ramaneffekt und damit ein Resonanzanstieg des Ramanstreuquerschnitts eintritt. Um Abweichungen des Streuquerschnitts vom $(\nu_0 - \nu_j)^4$ -Gesetz leichter erkennen zu können und um die Streuquerschnitte, die bei verschiedenen Erregerlinien ν_0 (cm^{-1}) gemessen wurden, vergleichen zu können, wird im Folgenden der Streuquerschnitt einer Ramanlinie durch Division mit dem Faktor $(\nu_0 - \nu_j)^4$ normiert.

Erregerwellen- länge λ_0 (nm)	$\frac{d\sigma/d\Omega}{(\nu_0 - 2331 \text{ cm}^{-1})^4} \left[\frac{10^{-48} \text{ cm}^6}{\text{sr}} \right]$
514,5	$5,045 \pm 0,11$
488	$5,13 \pm 0,16$
457,9	$5,09 \pm 0,23$
363,8	$5,06 \pm 0,62$
351,1	$5,21 \pm 0,73$

Tab. 3: Absoluter normierter Ramanstreuquerschnitt des Q-Zweiges der Schwingungsrotationsbande von N_2 .

In Tab. 3 ist der bei verschiedenen Erregerwellenlängen durch Vergleichsmessung mit der Wasserstoffrotations-

Ramanlinie $J = 1 \rightarrow 3$ ermittelte absolute normierte Ramanstreuquerschnitt des Q-Zweiges der Schwingungsrotationsbande von N_2 bei 2331 cm^{-1} angegeben. Als Mittelwert ergibt sich

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{N_2} = (5,08 \pm 0,23) \cdot 10^{-48} (\nu_0 - 2331 \text{ cm}^{-1})^4 \frac{\text{cm}^6}{\text{sr}}.$$

Die Messungen bei den UV-Erregerlinien wurden bei dieser Mittelung wegen des größeren Meßfehlers nicht berücksichtigt.

Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen zeigen im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abweichungen vom ν^4 -Gesetz und stimmen mit den Werten anderer Arbeitsgruppen /32, 33, 34, 35, 37/ gut überein, wie Abb. 17 zeigt. Die bei SHIMIZU et al. /37/ angegebenen Streuquerschnitte wurden bei $337,1 \text{ nm}$ relativ zum Q-Zweig von N_2 gemessen. Der absolute Streuquerschnitt des Q-Zweiges von N_2 wurde daraus mit den Streuquerschnitten der Moleküle H_2 , O_2 , CH_4 , bei denen in diesem Wellenlängenbereich kein Resonanzeffekt vorliegt, berechnet. Dieser Wert wird durch die UV-Messungen der vorliegenden Arbeit bestätigt. Um die von PENNEY /36/ mit einem frequenzverdoppelten Farbstofflaser bei 287 nm -Erregung gemessene Erhöhung des Streuquerschnitts auf den doppelten Wert als Resonanzanstieg erklären zu können, müssen jedoch noch weitere Messungen in diesem Wellenlängenbereich angeschlossen werden.

Zur weiteren Absicherung des Wertes für den absoluten

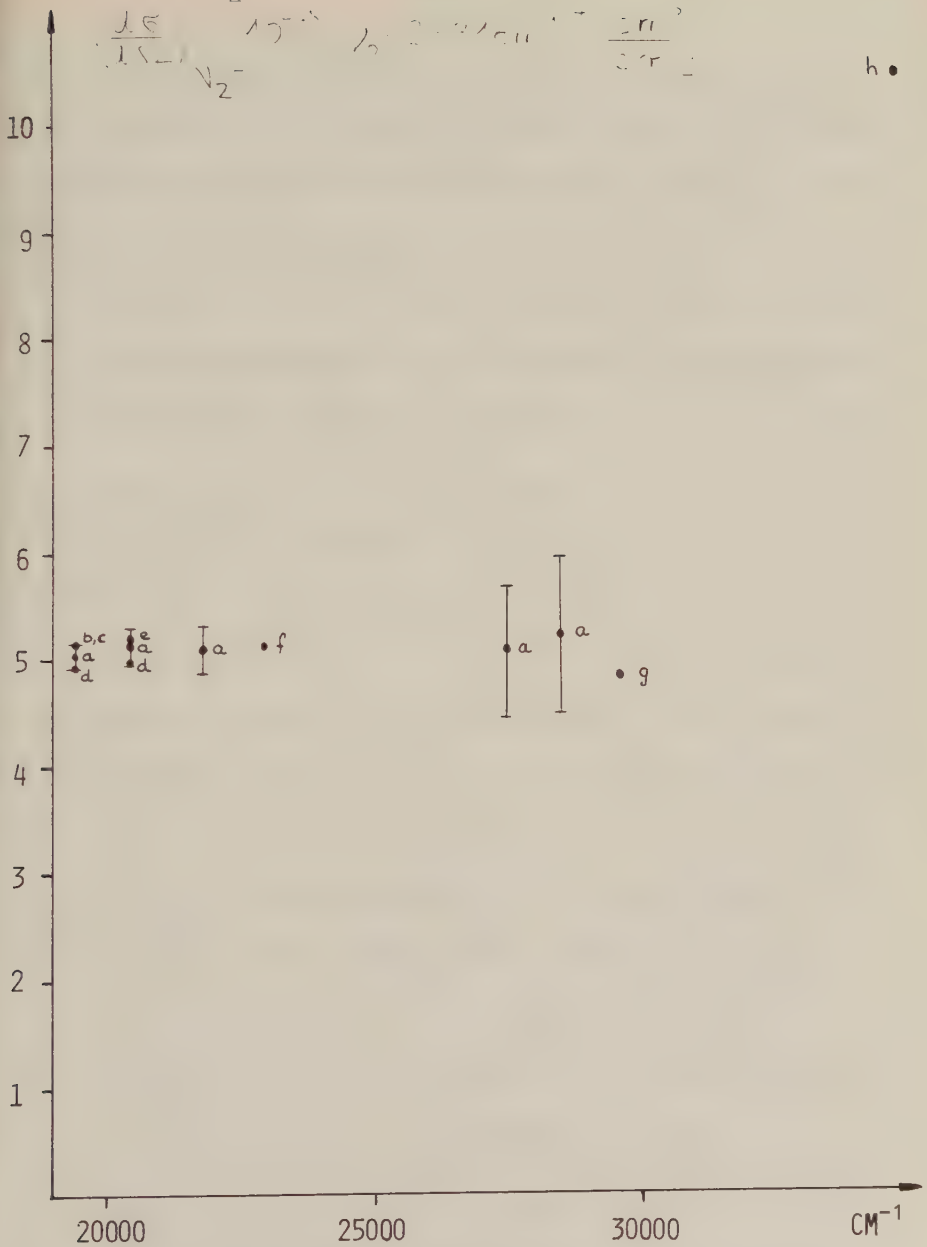


Abb. 17: Absoluter Ramanstreuquerschnitt des Q-Zweiges von N_2
 a Eigene Messungen, b Ref. /32/, c Ref. /33/,
 d Ref. /34/, e Ref. /39/, f Ref. /35/, g Ref. /37/,
 h Ref. /36/

Streuquerschnitt des Q-Zweiges von Stickstoff wurde eine Vergleichsmessung gegen die stärkste reine Rotations-Ramanlinie von Stickstoff selbst, die dem Übergang $J = 6 \rightarrow 8$ zugeordnet ist, bei den Erregerwellenlängen 514,5 nm und 488 nm durchgeführt. Die optische Anisotropie zur Berechnung des Streuquerschnitts einer Rotations-Ramanlinie von N_2 wurde aus dem von ROWELL et al. /25/ und ALMS et al. /26/ gemessenen Depolarisationsgrad der Rayleighbande und dem in LANDOLT - BÖRNSTEIN /38/ für die jeweiligen Wellenlängen angegebenen Brechungsindex nach Gl. (10) und Gl. (11) in Übereinstimmung mit dem von PENNEY et al. /39/ gefundenen Wert zu $\gamma_o^2 = 0,517 \cdot 10^{-48} \text{ cm}^6 \pm 3\%$ bei 488 nm und $\gamma_o^2 = 0,510 \cdot 10^{-48} \text{ cm}^6 \pm 2\%$ bei 514,5 nm bestimmt.

Bei einer spektroskopischen Temperatur von 299 K ergibt die Zustandssumme für N_2 den Wert $Z = 461,154$. Der Gewichtsfaktor der Kernspinstatistik ist bei N_2 $g_s = 6$ für gerade J und $g_s = 3$ für ungerade J . Mit Gl. (13) errechnet sich der Streuquerschnitt der reinen Rotations-Ramanlinie $J = 6 \rightarrow 8$ von N_2 zu $\frac{d\sigma}{d\Omega} = (1,065 \pm 0,03) \cdot 10^{-30} \frac{\text{cm}^2}{\text{sr}}$ bei 488 nm-Erregung und zu $\frac{d\sigma}{d\Omega} = (0,8494 \pm 0,02) \cdot 10^{-30} \frac{\text{cm}^2}{\text{sr}}$ bei 514,5 nm. Der mit diesen Werten normierte Streuquerschnitt des Q-Zweiges der Schwingungsrotationsbande von N_2

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (4,97 \pm 0,2) \cdot 10^{-48} (\nu_o - 2331 \text{ cm}^{-1})^4 \frac{\text{cm}^6}{\text{sr}}$$

ist in guter Übereinstimmung mit den aus den Vergleichsmessungen gegen Wasserstoff erhaltenen Streuquerschnitten.

Der Fehler der auf diese Weise gemessenen absoluten Streuquerschnitte liegt wegen der Unsicherheit bei der Bestimmung des Depolarisationsgrades in der gleichen Größenordnung wie bei einer Vergleichsmessung unter Verwendung des N_2-H_2 -Gasgemisches.

3.2. Ramanstreuquerschnitte von Substanzen in gasförmiger und flüssiger Phase

Nach der Bindungspolarisierbarkeitstheorie von WOLKENSTEIN /40/ und in vervollständigter Form von LONG /41/ und SVERDLOV /42/ wird jeder chemischen Bindung eines Moleküls ein Polarisierbarkeitstensor zugeschrieben, dessen Hauptachsen in Richtung und senkrecht zur Kernverbindungsachse angenommen werden. Die Gesamtpolarisierbarkeit eines Moleküls setzt sich additiv aus den einzelnen Bindungspolarisierbarkeiten zusammen. Das gleiche gilt auch für die Ableitung des Bindungspolarisierbarkeitstensors nach den inneren Koordinaten, wobei diese die Änderungen der Bindungsabstände und der Valenzwinkel der Bindungen darstellen. In der sogenannten nullten valenzoptischen Näherung wird eine Beeinflussung der Polarisierbarkeiten durch Nachbarbindungen vernachlässigt. Aus dem Streuquerschnitt und dem Depolarisationsgrad einer Ramanschwingungslinie läßt sich auf den Tensor der Ableitung der Bindungspolarisierbarkeit nach den inneren Koordinaten schließen, der unter dieser vereinfachten Annahme für jeden Bindungstyp

charakteristisch ist. Es wurden deshalb eine Reihe einfacher Moleküle mit einander ähnlichen Bindungen untersucht, bei denen keine starken Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Schwingungsniveaus stattfinden.

Weiterhin wurden Substanzen ausgewählt, die bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegen, um Vergleichsmessungen in der flüssigen und gasförmigen Phase durchführen zu können.

3.2.1. Ramanstreuquerschnitte von Benzol, Vinylchlorid und chloresubstituierten Methanen in der Gasphase

Es wurden die relativen Streuquerschnitte und die Depolarisationsgrade der Ramanschwingungslinien von CCl_4 , CHCl_3 , CDCl_3 , CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 , CH_3Cl , CHClCH_2 und C_6H_6 in der Gasphase bestimmt. Für die Streuquerschnittsmessungen diente der Q-Zweig von N_2 als Bezugslinie.

Die Mischung der zu untersuchenden Substanz mit Stickstoff wurde in einem an die Destillierapparatur (siehe Abschnitt 1.1.5.) angeschlossenen Vorratsgefäß vorgenommen, aus dem die Abfüllung der Küvetten erfolgte. Die Partialdrücke wurden dabei - wenn möglich - so gewählt, daß die Intensitäten der registrierten Linien gleiche Größenordnung hatten. Der Gesamtdruck in einer Küvette war stets unterhalb des herrschenden Luftdrucks.

Bei konstanter Breite des Eintrittsspalts von 90μ , entsprechend $1,5\text{ cm}^{-1}$ bei Erregung mit $514,5\text{ nm}$, wurden die

Linienintensitäten mindestens zweimal mit N_2 als internem Standard und dreimal mit N_2 als externem Standard bestimmt. Die Abweichung der Mittelwerte aus beiden Meßmethoden betrug maximal 3 %. Die Integration der Linien erfolgte meist über die ganze, sich über den optischen Untergrund erhebende Fläche, entweder mit dem digitalen Integrator des Vielkanalanalysators oder mit einem Planimeter, mit dem eine Entzerrung der Linien möglich ist. Abb. 18 zeigt - für die Wahl der Integrationsgrenzen typisch - das Profil der ν_2 -Bande von Benzol C_6H_6 mit der ^{13}C -Isotopenlinie bei 984 cm^{-1} . In manchen Fällen, wie z.B. bei N_2 und der ν_1 -Bande von Benzol, wurde nur über den Q-Zweig der untersuchten Bande integriert, wie Abb. 19 am Beispiel von Benzol zeigt; hierbei wurde jedoch auch über die Linie bei 3068 cm^{-1} integriert. Die Messungen wurden bei den Erregerlinien 514,5 nm, 488 nm, 457,9 nm, 363,8 nm und 351,1 nm durchgeführt, um einen möglichen Resonanzanstieg der Streuquerschnitte feststellen zu können.

Aus der integrierten Intensität I_{ij} und aus dem Depolarisationsgrad ρ_j der j-ten Schwingungslinie eines Moleküls X ergibt sich der Relative Normierte Raman-Streuquerschnitt bezogen auf den des Q-Zweiges der Schwingungsrotationsbande von Stickstoff nach Gl. (7), Gl. (8) und Gl. (8a) zu

$$RNRS_X = \frac{I_{ij}(1+\rho_j)}{I_{N_2}(1+\rho_{N_2})} \cdot \frac{S_{N_2}}{S_j} \cdot \frac{N_{N_2}}{N_j} \left(\frac{\nu_0 - 2331\text{cm}^{-1}}{\nu_0 - \nu_j} \right)^4, \quad (16)$$

Abb. 18: ν_2 -Bande von Benzol

C_6H_6
vap. 77 Torr

exc. 514,5 nm 5W
slits: 1,5 cm^{-1}
range: 16000 cps
 τ : 1s

- 66 -

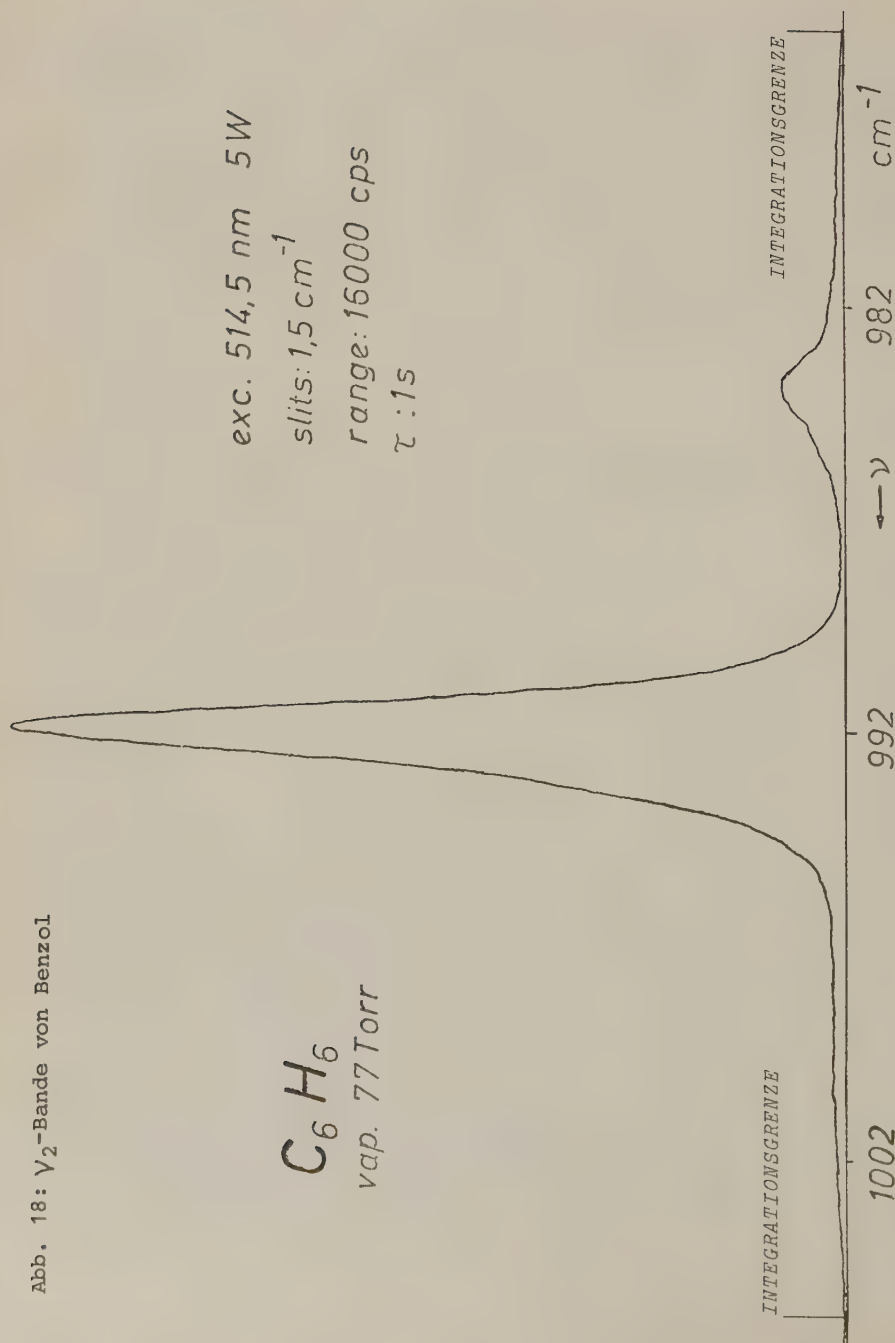
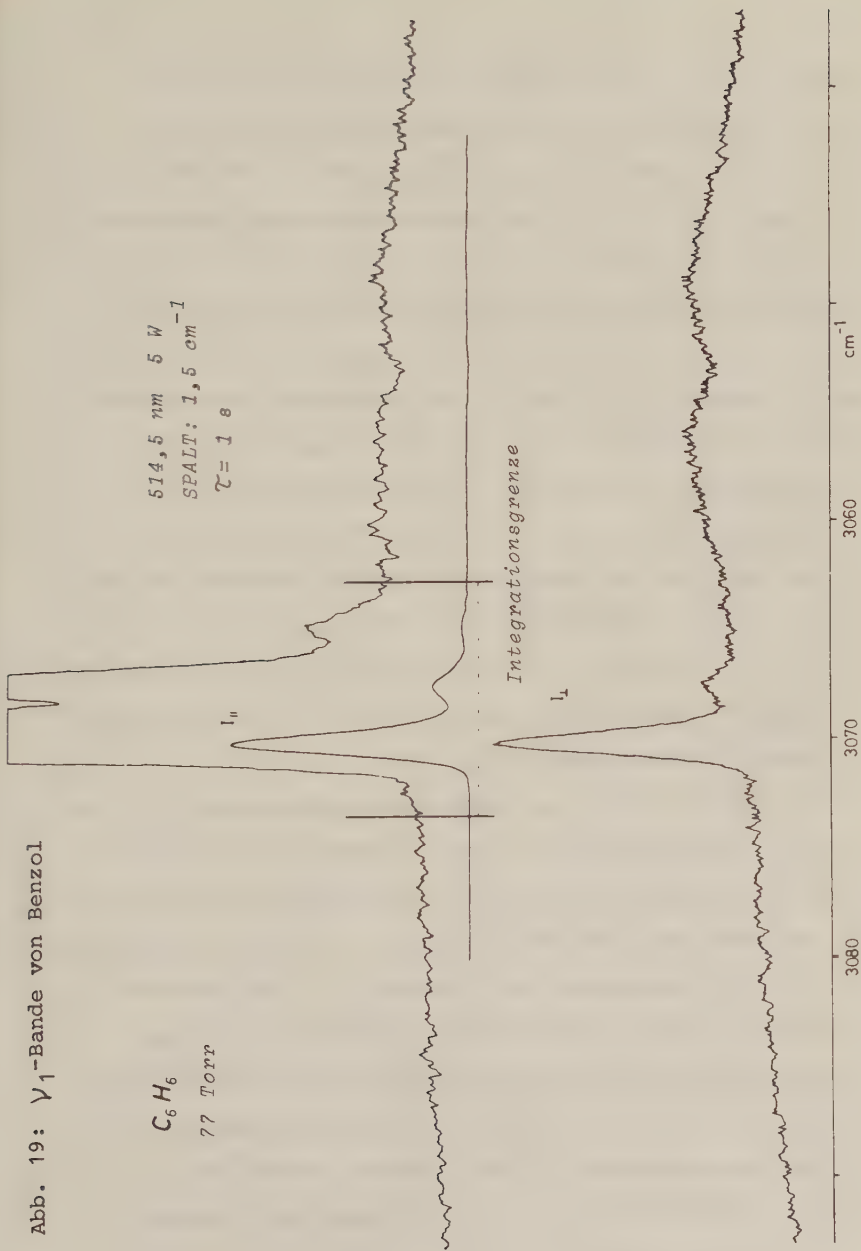


Abb. 19: ν_1 -Bande von Benzol

C_6H_6
77 Torr

514,5 nm 5 W
SPALT: 1,5 cm⁻¹
 $\tau = 18$



wobei S_{N_2} bzw. S_j die spektrale Apparateempfindlichkeit bei der jeweiligen Wellenzahl der Ramanlinie und N_{N_2} bzw. N_j die Teilchendichte ist. Der mit Gl. (16) berechenbare RNRS ist von der spektroskopischen Temperatur der Moleküle abhängig.

Aus dem RNRS erhält man durch Multiplikation mit dem $(\nu_0 - \nu_j)^4$ -Faktor und mit dem in Abschnitt 3.1. erhaltenen Streuquerschnitt von N_2 den absoluten Streuquerschnitt einer Ramanschwingungslinie für eine beliebige, keinen Resonanzeffekt verursachende Erregerwellenlänge.

Die Abbildungen 20 bis 23 zeigen die Übersichtsspektren einiger untersuchter Substanzen. Die Wellenzahlen und ihre Zuordnung zu den Symmetrierassen wurden HERZBERG /45/ und WELSH /46/ entnommen. Die Wellenzahlen der deuterierten Verbindungen wurden durch Vergleich mit den Linien von Gasentladungslampen ermittelt.

In Tab. 4 sind die aus den gemessenen Intensitäten und Depolarisationsgraden nach Gl. (16) berechneten Relativen Normierten Raman-Streuquerschnitte in Abhängigkeit von der Erregerwellenlänge für eine spektroskopische Temperatur von 299 K angegeben. Der Gesamtfehler, der sich aus dem Fehler bei der Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit, dem Fehler bei der Bestimmung der Intensitäten und der Teilchendichten zusammensetzt, ergibt sich zu 5 % im Sichtbaren und zu 15 % im UV. Unter Berücksichtigung dieses Gesamtfehlers kann eine Erhöhung des Streuquerschnitts im UV-Bereich bei den meisten gemessenen Linien

nicht mit Sicherheit als Resonanzanstieg gewertet werden.

Ein außerhalb der Fehlergrenzen liegender Anstieg des Streuquerschnitts im UV um 36 % bei der C=C-Valenzschwingungslinie von Vinylchlorid, um 14 % bei der ν_3 -Schwingungslinie von CH_2Cl_2 und um 12 % bzw. 17 % bei der ν_1 -Schwingungslinie bzw. im 760 cm^{-1} -Bereich von CCl_4 deuten auf einen beginnenden Resonanzeffekt in diesen Molekülen bei UV-Erregung hin. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen ist ein Ansteigen des Streuquerschnitts im UV-Bereich von ABE et al. /104/ bei der ν_3 -Schwingungslinie von CH_2Cl_2 und von HOFMANN et al. /43/ bei CCl_4 in der flüssigen Phase festgestellt worden, während die von UDAGAWA et al. /44/ gemessene Erhöhung des Streuquerschnitts der ν_2 -Schwingungslinie von C_6H_6 bei $337,1\text{ nm}$ -Erregung in der vorliegenden Arbeit - wie auch von SHIMIZU et al. /37/ - nicht bestätigt werden konnte.

Die in Tab. 5 angegebenen absoluten normierten Streuquerschnitte sind aus den Mittelwerten der im Sichtbaren gemessenen RNR-Streuquerschnitte und dem in Abschnitt 3.1. erhaltenen absoluten Streuquerschnitt von N_2 berechnet und den Literaturwerten, die ebenfalls mit dem $(\nu_0 - \nu_j)^4$ -Faktor normiert wurden, gegenübergestellt. In Tab. 6 sind die gemessenen Depolarisationsgrade angegeben. Ein Vergleich mit den Streuquerschnittswerten anderer Autoren ist dann etwas schwierig, wenn die Integrationsgrenzen bei der Bestimmung der Linienintensitäten nicht bekannt sind.

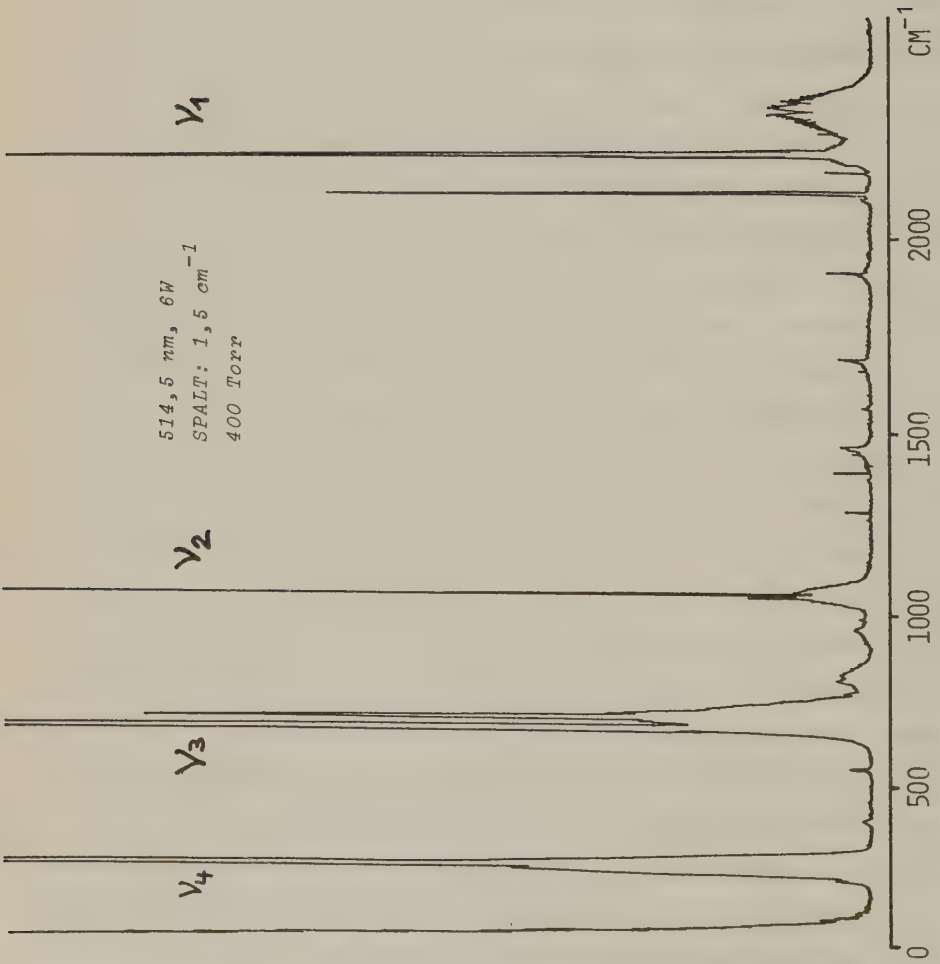


Abb. 20: Ramanspektrum von CD₂Cl₂

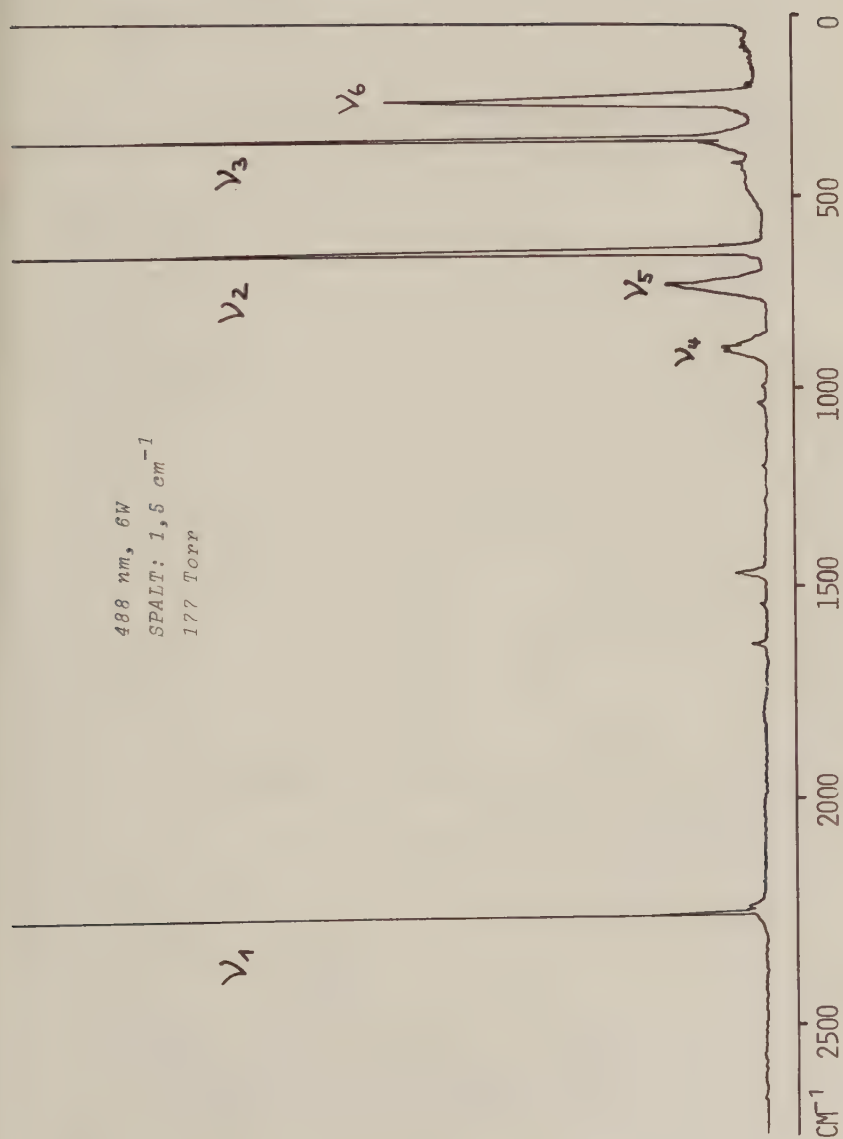


Abb. 21: Ramanspektrum von CDCl₃

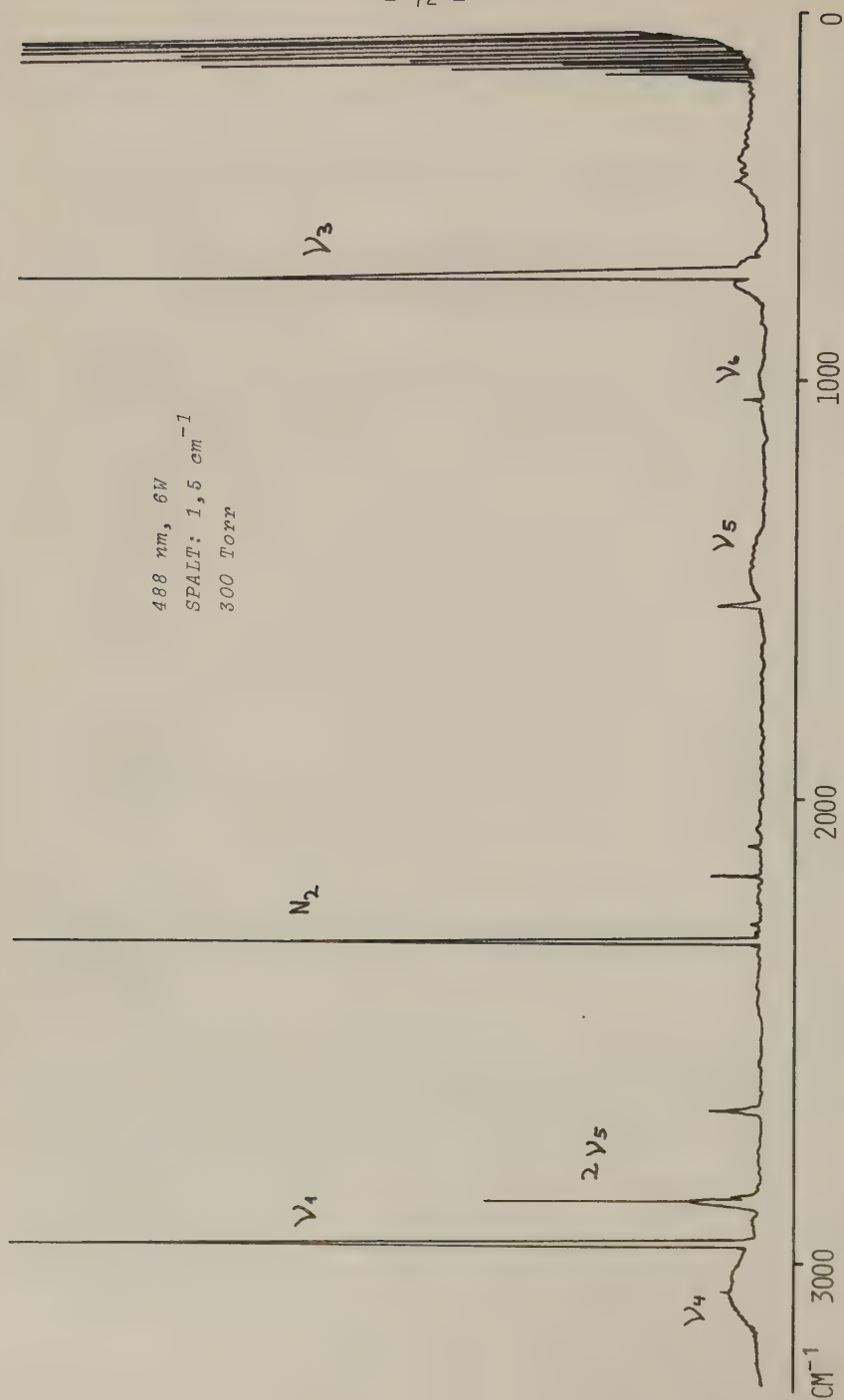


Abb. 22: Ramanspektrum von CH3Cl

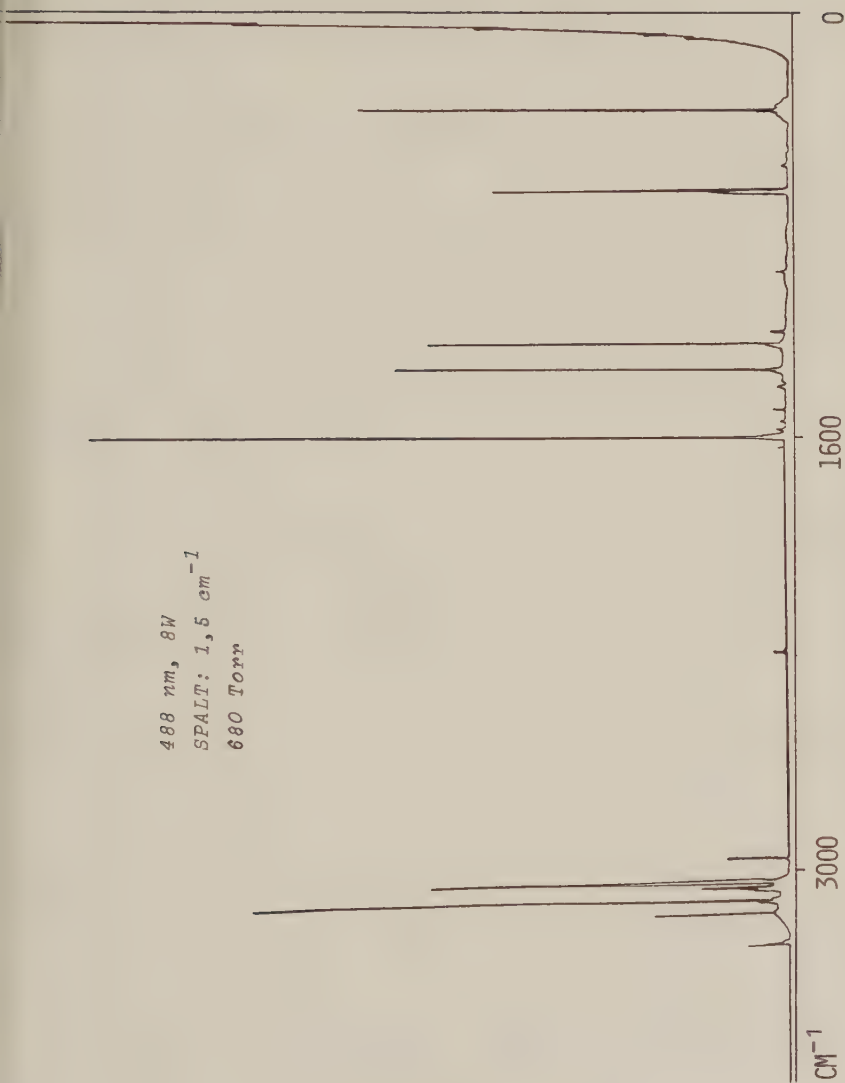


Abb. 23: Ramanspektrum von Vinylchlorid (CH₂CHCl)

Schwingung (Zuordng.)	Erregerlinie λ_0 (nm)				
	514,5	488	457,9	363,8	351,1
<u>CHCl₃</u>					
$\nu_1(A_1)$	2,0 $\pm$ 0,1	1,9 $\pm$ 0,1	1,9 $\pm$ 0,1	1,8 $\pm$ 0,2	1,8 $\pm$ 0,2
$\nu_2(A_1)$	2,8 $\pm$ 0,1	2,8 $\pm$ 0,1	2,9 $\pm$ 0,1	3,2 $\pm$ 0,4	3,2 $\pm$ 0,4
$\nu_3(A_1)$	2,5 $\pm$ 0,1	2,6 $\pm$ 0,1	2,7 $\pm$ 0,1	2,8 $\pm$ 0,4	2,7 $\pm$ 0,4
$\nu_4(E)$	0,37 $\pm$ 0,02	0,36 $\pm$ 0,02	0,35 $\pm$ 0,02	-	-
$\nu_5(E)$	1,6 $\pm$ 0,1	1,8 $\pm$ 0,1	1,7 $\pm$ 0,1	1,9 $\pm$ 0,3	1,8 $\pm$ 0,2
$\nu_6(E)$	2,9 $\pm$ 0,1	2,9 $\pm$ 0,1	2,9 $\pm$ 0,1	2,8 $\pm$ 0,4	2,9 $\pm$ 0,4
<u>CDCl₃</u>					
$\nu_1(A_1)$	1,0 $\pm$ 0,05	1,1 $\pm$ 0,05	1,2 $\pm$ 0,06	1,1 $\pm$ 0,2	1,0 $\pm$ 0,1
$\nu_2(A_1)$	2,8 $\pm$ 0,1	2,9 $\pm$ 0,1	2,9 $\pm$ 0,1	2,8 $\pm$ 0,4	2,9 $\pm$ 0,4
$\nu_3(A_1)$	2,6 $\pm$ 0,1	2,5 $\pm$ 0,1	2,6 $\pm$ 0,1	2,7 $\pm$ 0,4	2,6 $\pm$ 0,4
$\nu_4(E)$	0,6 $\pm$ 0,03	0,5 $\pm$ 0,03	0,5 $\pm$ 0,03	-	-
$\nu_5(E)$	1,4 $\pm$ 0,1	1,3 $\pm$ 0,1	1,3 $\pm$ 0,1	1,3 $\pm$ 0,2	1,4 $\pm$ 0,2
$\nu_6(E)$	2,9 $\pm$ 0,1	2,9 $\pm$ 0,1	2,8 $\pm$ 0,1	3,0 $\pm$ 0,4	3,0 $\pm$ 0,4
<u>CH₂Cl₂</u>					
$\nu_1(A_1)$	4,4 $\pm$ 0,2	4,5 $\pm$ 0,2	5,0 $\pm$ 0,2	5,4 $\pm$ 0,8	5,4 $\pm$ 0,8
$\nu_2(A_1)$	1,1 $\pm$ 0,1	-	-	-	-
$\nu_3(A_1)$	3,3 $\pm$ 0,2	3,3 $\pm$ 0,2	3,2 $\pm$ 0,1	4,5 $\pm$ 0,6	4,7 $\pm$ 0,7
$\nu_4(A_1)$	2,2 $\pm$ 0,1	2,1 $\pm$ 0,1	2,0 $\pm$ 0,1	2,8 $\pm$ 0,4	2,4 $\pm$ 0,3

Tab. 4 : Normierte Ramanstreuquerschnitte relativ zum Q-Zweig von N₂.

Fortsetzung Tab. 4:

Schwingung (Zuordng.)	Erregerlinie λ_0 (nm)				
	514,5	488	457,9	363,8	351,1
<u>CD₂Cl₂</u>					
$V_1(A_1)$	2,6 ±0,1	2,5 ±0,1	2,6 ±0,1	2,8 ±0,4	2,8 ±0,4
$V_2(A_1)$	0,58±0,03	0,59±0,03	0,58±0,03	0,6 ±0,08	0,6 ±0,09
$V_3(A_1)$	3,4 ±0,2	3,3 ±0,2	3,3 ±0,2	3,8 ±0,5	4,0 ±0,5
$V_4(A_1)$	2,0 ±0,1	1,9 ±0,1	2,0 ±0,1	2,4 ±0,3	2,4 ±0,3
<u>CH₃Cl</u>					
$V_1(A_1)$	6,4 ±0,3	6,1 ±0,3	6,6 ±0,3	6,4 ±0,9	6,8 ±1,0
$V_3(A_1)$	2,6 ±0,1	2,5 ±0,1	2,4 ±0,1	2,6 ±0,4	2,3 ±0,4
$V_4(E)$	3,8 ±0,2	3,6 ±0,2	3,8 ±0,2	3,7 ±0,5	3,9 ±0,6
2 $V_5(A_1+E)$	0,54±0,02	0,66±0,03	0,58±0,03	0,59±0,08	0,62±0,09
<u>CCl₄</u>					
$V_1(A_1)$	7,0 ±0,3	6,8 ±0,3	6,8 ±0,3	8,0 ±1,1	9,6 ±1,4
$V_2(E)$	3,5 ±0,2	3,5 ±0,2	3,4 ±0,2	4,0 ±0,6	4,3 ±0,6
$V_3(F_2)$	3,3 ±0,1	3,4 ±0,2	3,6 ±0,2	4,2 ±0,6	4,9 ±0,7
$V_1+V_4(F_2)$					
$V_4(F_2)$	4,1 ±0,2	3,9 ±0,2	4,0 ±0,2	4,8 ±0,7	4,9 ±0,7
<u>C₆H₆</u>					
$V_1(A_1)$	15,3 ±0,7	16,0 ±0,7	15,6 ±0,7	16,6 ±2,4	19,7 ±2,8
$V_2(A_1)$	10,8 ±0,5	10,5 ±0,5	10,8 ±0,5	10,9 ±1,5	-
<u>CH₂CHCl</u>					
$V_{C=C}$	1,61±0,07	1,55±0,07	1,78±0,08	2,4 ±0,3	2,6 ±0,4

Tab. 5: Absolute Normierte Raman-Streuquerschnitte

Schwing.	Wellenz. (cm ⁻¹)	$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_j \left[10^{-48} (V_0 - V_j)^4 \frac{cm^6}{sr \cdot Mk} \right]$			
<u>CCl₄</u>					
V ₁	459	34,6±3,5	35,3 ^a	40,7±10,2 ^b	
V ₂	221	17,7±1,8	13,6 ^a	22,8± 5,7 ^b	
V ₃ , V ₁ +V ₄	760	16,9±1,7	14,7 ^a	18,8± 4,7 ^b	
V ₄	318	19,5±1,9	17,6 ^a	33,9± 6,0 ^b	
<u>CHCl₃</u>					
V ₁	3032	9,8±0,9	5,6 ^a	9,0±0,9 ^c	calc. 9,5
V ₂	674	14,0±1,5	12,8 ^a	12,9±1,3 ^c	16,4±1,6 ^g 13,2
V ₃	365	13,6±1,4	13,2 ^a	12,1±1,2 ^c	13,1
V ₄	1221	1,8±0,2	-	1,7±0,12 ^c	1,8
V ₅	773	8,4±1,5	10,4 ^a	7,2±0,7 ^c	9,0±1 ^g 7,7
V ₆	261	14,5±1,5	12,9 ^a	13,8±1,4 ^c	13,8
<u>CDCl₃</u>					
				calc.	
V ₁	2265	5,6±0,5	5,3±0,5 ^c	5,5 ^d	
V ₂	655	14,5±1,3	13,0±1,3 ^c	13,8 ^d	
V ₃	365	12,9±1,0	11,7±1,1 ^c	12,7 ^d	
V ₄	914	2,7±0,2	2,7±0,2 ^c	2,8 ^d	
V ₅	745	6,3±0,8	5,6±0,7 ^c	6,0 ^d	
V ₆	259	14,5±1,5	12,7±1,3 ^c	13,3 ^d	

Fortsetzung Tab. 5 : Absolute Normierte Raman-Streuquerschnitte

Schwing.	Wellenz. (cm ⁻¹)	$\frac{d\sigma}{d\Omega}$	$\left[10^{-28} (V_0 - V)^4 \frac{\text{cm}^6}{\text{cm}^2 \text{sr}} \right]$	
<u>CH₂Cl₂</u>				
V ₁	2997	22,5±2,2	23,4 ^e	
V ₂	1428	5,6±0,6		
V ₃	713	16,9±1,7	20,9 ^e	18,3±2,1 ^g
V ₄	282	10,9±1,1	11,7 ^e	
<u>CD₂Cl₂</u>				
V ₁	2207	12,7±1,3		
V ₂	1063	2,95±2,9		
V ₃	687	16,9±1,7		
V ₄	281	9,85±1,0		
<u>CH₃Cl</u>				
V ₁	2965	32,1±3,2		
V ₃	725	12,7±1,3 ^Q	15,7 ^a	
V ₄	3043	18,7±1,9	26,9 ^a	
2V ₅	2874	3,0±0,3		

Fortsetzung Tab. 5 : Absolute Normierte Raman-Streuquerschnitte

Schwing.	Wellenz. (cm ⁻¹)	$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_j \left[10^{-48} (\nu_0 - \nu_j)^4 \frac{\text{cm}^6}{\text{sr} \cdot \text{Hz}} \right]$				
<u>C₆H₆</u>						
ν_1	3070	78,9 $\pm$ 7,9 ^g	60,0 ^a	78,6 ^e	41,6 ^f	
ν_2	992	54,0 $\pm$ 5,4	63,8 ^a	54,3 ^e	34,6 ^f	65,2 ^h
<u>CH₂CHCl</u>						
$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	1600	8,3 $\pm$ 0,8				

Erläuterungen zu Tab. 5 :

- a Ref. /35/
- b Ref. /57/. Es wurde über die bei 514,5 nm und 488 nm gemessenen Werte gemittelt.
- c Ref. /54/
- d berechnete Werte, Ref. /53/
- e Ref. /56/
- f Ref. /77/. Mit N₂-Wert von Ref. /34/ in Absolutwert umgerechnet.
- g Ref. /104/
- h Ref. /44/

Tab. 6 : Depolarisationsgrade von Ramanlinien in der Gasphase

CHCl₃

V ₁	0,177±0,02	0,047 ^a	0,186±0,02 ^c	0,187 ^d
V ₂	0,012±0,005	0,09 ^a	0,016±0,005 ^c	0,015 ^d
V ₃	0,14 ±0,01	0,39 ^a ; 0,08Q ^a	0,120±0,01 ^c	0,132 ^d
V ₄	0,75	-	0,75 ^c	0,75 ^d
V ₅	0,75	0,75 ^a	0,75 ^c	0,75 ^d
V ₆	0,75	0,75 ^a	0,75 ^c	0,75 ^d

CDCl₃

V ₁	0,18 ±0,02	0,213±0,02 ^c	0,204 ^d
V ₂	0,019±0,005	0,024±0,005 ^c	0,013 ^d
V ₃	0,11 ±0,01	0,127±0,01 ^c	0,140 ^d
V ₄	0,75	0,75 ^c	0,75 ^d
V ₅	0,75	0,75 ^c	0,75 ^d
V ₆	0,75	0,75 ^c	0,75 ^d

CCl₄

V ₁	0	0 ^a
V ₂	0,75	0,75 ^a
V ₃	0,75	0,75 ^a
V ₄	0,75	0,75 ^a

Fortsetzung Tab. 6:

<u>CH₂Cl₂</u>		<u>CD₂Cl₂</u>	
V ₁	0,048±0,005	V ₁	0,056±0,006
V ₂	0,54 ±0,05	V ₂	0,38 ±0,04
V ₃	0,061±0,006	V ₃	0,053±0,005
V ₄	0,361±0,04	V ₄	0,352±0,04

<u>CH₃Cl</u>		
V ₁	0,018±0,005	0,015 ^a
V ₃	0,24 ±0,02	0,25 ^a
V ₄	0,75	0,75 ^a
2 V ₅	0,095±0,01	0,105 ^a

<u>C₆H₆</u>		
V ₁	0,024Q±0,005	0,013Q ^a
	0,067 ±0,007	
V ₂	0,012 ±0,005	0,023 ^a

Erläuterung der Indices in Fußnote von Tab. 5.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit stimmen mit den Mittelwerten der Literaturwerte gut überein, wenngleich für manche Linien Abweichungen größer als 10 % auftreten. Die Konsistenz der Ramanstreuquerschnitte von isotopen Molekülen läßt sich nach einer von CRAWFORD /47/ angegebenen Summenregel überprüfen, vorausgesetzt, daß sich die Ableitungen der Polarisierbarkeit und der Anisotropie nach den inneren Koordinaten bei einer Isotopensubstitution nicht ändern. Für die Fundamentalschwingungen der A_1 -Rasse von Chloroform ist diese Regel mit den Streuquerschnittswerten aus Tab. 5 und den Wellenzahlen für $^{12}\text{CH}^{35}\text{Cl}_3$ und $^{12}\text{CD}^{35}\text{Cl}_3$ gut erfüllt:

$$\frac{\sum_{A_1} \left(\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_j / \omega_j \right)^2_{\text{CHCl}_3}}{\sum_{A_1} \left(\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_j / \omega_j \right)^2_{\text{CDCl}_3}} = \frac{\frac{9,8 \cdot 10^{-48}}{3179,37^2} + \frac{14 \cdot 10^{-48}}{684,47^2} + \frac{13,6 \cdot 10^{-48}}{369,21^2}}{\frac{5,6 \cdot 10^{-48}}{2348,25^2} + \frac{14,5 \cdot 10^{-48}}{661,97^2} + \frac{12,9 \cdot 10^{-48}}{367,18^2}} = 1,0064.$$

Die Intensitätssummenregel angewandt auf alle Fundamentalschwingungen der Chloroform-Isotope liefert:

$$\frac{\sum_{A_1, E} \left(\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_j / \omega_j^2 \right)_{\text{CHCl}_3}}{\sum_{A_1, E} \left(\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_j / \omega_j^2 \right)_{\text{CDCl}_3}} = 0,9989.$$

Wenn über den reinen Spurstreuungsanteil $a_j'^2$ der A_1 - und E-Schwingungen summiert wird, erhält man für das Verhältnis der Summen den Wert 0,988.

Aus der guten Bestätigung der Summenregel läßt sich folgern, daß die durch die Deuterierung bedingten Änderungen der Rotationsfrequenzen einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Schwingungen der E-Rasse haben.

Bei CH_2Cl_2 und CD_2Cl_2 wurden die Streuquerschnitte von 4 Fundamentalschwingungen der A_1 -Rasse gemessen. Die Intensitätssummenregel liefert für das Verhältnis der Summen den Wert 1,051, dessen Abweichung gerade in der Größenordnung des Meßfehlers liegt. Wird über den reinen Spurstreuungsanteil $a_j'^2$ der A_1 -Schwingungen summiert, erhält man für das Summenverhältnis den Wert 1,00.

Wie erwähnt lassen sich nach der Bindungspolarisierbarkeitstheorie für bestimmte Bindungstypen charakteristische Streuquerschnitte erwarten. Im Falle der CH-Valenzschwingungen bestätigen Untersuchungen an Kohlenwasserstoffen in der Gasphase von YOSHINO et al. /48/ und SCHRÖTTER et al. /49/ und in der flüssigen Phase von WAHL /50/ diese Vorstellungen, wenngleich die Ergebnisse von HOLZER /51/ an halogensubstituierten Methanen einen Einfluß anderer Bindungen auf den Streuquerschnitt der CH-Valenzschwingungen erkennen lassen.

Bei totalsymmetrischen Schwingungen kann näherungsweise die Spurstreuung der Ramanschwingungslinie, die gleich dem Mittelwert der Ableitung des Polarisierbarkeitstensors nach der Normalkoordinate der betreffenden Schwingung ist, als charakteristische Größe eines Schwingungstyps betrachtet werden, wenn an der betrachteten Normalschwingung nur

eine Bindung bzw. Molekülgruppe beteiligt ist. Untersuchungen von WAHL /50/ zeigen darüber hinaus bei den CH-Valenzschwingungen von Kohlenwasserstoffen in der flüssigen Phase eine Additivität der Spurstreuungsanteile pro Anzahl der CH-Bindungen. In Tab.7 sind die Spurstreuungsanteile der Ramanschwingungslinien pro Anzahl m der Bindungen angegeben. Der Anteil der Spurstreuung einer Ramanschwingungslinie j läßt sich aus dem Raman-Streuquerschnitt und dem Depolarisationsgrad nach Gl. (7) und Gl. (8a) berechnen zu:

$$\alpha_j^{(2)} = \frac{\left(1 - \frac{4}{3} \rho_j\right) \cdot 1,713 \cdot 10^{13}}{45 \cdot (1 + \rho_j)} \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_j \cdot V_j \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-hc\nu_j}{kT}\right)\right), \quad (17)$$

wobei für $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_j$ der normierte Ramanstreuquerschnitt einzusetzen ist.

Für den Bindungsanteil der Spurstreuung der CH-Valenzschwingung von CH_3Cl und CH_2Cl_2 erhält man eine gute Übereinstimmung (Abweichung ca. 1 %), während für CHCl_3 der Spurstreuungsanteil pro Bindung um 64 % abnimmt. Entsprechend findet man, daß der Spurstreuungsanteil pro Bindung der CD-Valenzschwingung bei CDCl_3 um 66 % niedriger als bei CD_2Cl_2 ist. Für die CH-Valenzschwingung von C_6H_6 erhält man einen Spurstreuungsanteil pro CH-Bindung, der 13 % höher ist als der von CH_3Cl .

Auch für die reine Spurstreuung der C-Cl-Schwingung von CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 erhält man gute Übereinstimmung,

Tab. 7: Spurstreuungsanteile von Ramanschwingungslinien

	C_6H_6	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CD_2Cl_2	$CDCl_3$	$CHCl_3$	CCl_4
ν_{C-H}	3070	2965	2997			3032	
ν_{C-D}				2207	2265		
ρ	0,067	0,018	0,048	0,056	0,18	0,177	
$a_j'^2/m$	1,311	1,158	1,146	0,467	0,3109	0,7341	
ν_{H-C-H} ν_{D-C-D}			1428	1063			
ρ			0,54	0,38			
$a_j'^2/m$			0,055	0,042			
ν_{C-Cl}		725	713	687	655	674	459
$\nu_{C=C}$	992						
ρ	0,012	0,24	0,061	0,053	0,019	0,012	0
$a_j'^2/m$	0,318	0,1863	0,192	0,188	0,111	0,112	0,134
$\nu_{Cl-C-Cl}$			282	281			
ρ			0,361	0,352			
$a_j'^2/m$			0,033	0,031			

Einheiten von $a_j'^2/m$ in $10^{-32} \cdot N \cdot \frac{cm^4}{g}$ mit N der Loschmidt-
schen Zahl.

Einheiten von ν in cm^{-1} .

während die Werte für CHCl_3 und CDCl_3 um mehr als 70 % davon abweichen.

Wie man aus den Ergebnissen in Tab. 7 sieht, lassen sich für die verschiedenen aufgeführten Bindungstypen nur annähernd charakteristische Werte der Ableitung des Polarisierbarkeitstensors nach den Normalkoordinaten bezogen auf die Bindungszahl $a_j'^2/m$ angeben. Die Abweichungen sind in erster Linie durch die Abhängigkeit der Normalkoordinaten von den an den Schwingungen beteiligten Bindungen bedingt. Für eine genauere Analyse muß deshalb anstelle der Ableitung der mittleren Polarisierbarkeit nach der Normalkoordinate die Ableitung der mittleren Bindungspolarisierbarkeit nach den inneren Koordinaten wie Bindungsabständen und Bindungswinkeln gebildet werden.

Die Koordinatentransformation erfolgt mit Hilfe der vom Kraftfeld des Moleküls abhängigen L-Matrix (siehe dazu z.B. WILSON et al. /52/).

Am Beispiel von CHCl_3 und CDCl_3 sind von MONTERO /53/ mit verschiedenen Näherungen der Bindungspolarisierbarkeitstheorie die Streuquerschnitte und die elektrooptischen Parameter dieser Moleküle berechnet worden. Die Rechnungen wurden mit den Mittelwerten der Streuquerschnitte und der Depolarisationsgrade aus Tab. 5 und 6, Spalte ^c (Messungen von BERMEJO /54/) und Spalte 1 (eigene Messungen) durchgeführt. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Näherung erreicht, bei der die Bindungspolarisierbarkeiten Zylindersymmetrie besitzen und nicht von

anderen Bindungen und Schwingungen beeinflusst werden. Weiterhin wird angenommen, daß sich bei Änderungen der Bindungswinkel die Polarisierbarkeit der CCl-Bindung ändert, nicht jedoch die Polarisierbarkeit der CH-Bindung. In Tab. 5 und 6, Spalte ^d sind die Streuquerschnitte und Depolarisationsgrade für CHCl_3 und CDCl_3 angegeben, die aus den nach dieser Näherung ermittelten elektrooptischen Parametern berechnet wurden. Die Abweichung dieser berechneten Werte von den aus den Experimenten bestimmten Mittelwerten liegt innerhalb der experimentellen Meßfehler.

Für CHCl_3 wurde die Bindungsanisotropie der CH-Bindung zu $-0,32 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$ und die der CCl-Bindung zu $1,74 \pm 0,19 \text{ \AA}^3$ ermittelt. Die daraus berechenbare Molekülanisotropie ergibt den Wert $-2,22 \pm 0,26 \text{ \AA}^3$. Von STUART /23/ wurde aus der Kerr-Konstanten und dem Brechungsindex die Anisotropie von CHCl_3 zu $-2,68 \text{ \AA}^3$ bestimmt.

Die Ergebnisse der Rechnungen zeigen, daß sich die Bindungspolarisierbarkeiten des CHCl_3 -Moleküls auf gleiche Bindungen in anderen Molekülen nur zur Abschätzung der Streuquerschnitte und der Depolarisationsgrade übertragen lassen. So ergibt die Ableitung der Polarisierbarkeit nach der Bindungslänge für die CH-Bindung von CHCl_3 den Wert $0,36 \pm 0,04 \text{ \AA}^2$, der um 25 % kleiner ist als der für die CH-Bindung von CH_4 ermittelte Wert. Insbesondere wurde festgestellt, daß der Streuquerschnitt der C-Cl-Schwingung stark durch die Änderung der Bindungspolarisierbarkeiten infolge Bindungswinkeländerungen beeinflusst wird.

3.2.2. Die Phasenabhängigkeit der Ramanstreuquerschnitte von Benzol und von chlórsubstituierten Methanen.

Der Streuquerschnitt einer Ramanlinie ändert sich - wie erwähnt - beim Übergang von der gasförmigen in die flüssige Phase und wird in Flüssigkeiten im wesentlichen von dem inneren Feld der Moleküle und den zwischenmolekularen Wechselwirkungen beeinflusst. Im Folgenden sollen nun die in Abschnitt 2.2. gemachten Annahmen überprüft werden.

Bei der Bestimmung der Streuquerschnitte von Flüssigkeiten läßt sich die Methode des inneren Standards nur mit Vorsicht anwenden, da der Einfluß der Lösungsmittelmoleküle im allgemeinen nicht vernachlässigt werden kann. Die Streuquerschnitte der Ramanlinien von Flüssigkeiten hängen - wie Untersuchungen z.B. von FINI et al. /55/ zeigen - vom verwendeten Lösungsmittel ab und sind oftmals nicht-lineare Funktionen der Konzentration des verwendeten Standards.

Die Methode des äußeren Standards wurde in der vorliegenden Arbeit bei der Bestimmung der Streuquerschnitte von Flüssigkeiten vorgezogen. Bei dieser Methode muß jedoch wegen der meist verschiedenen Brechungsindices der Flüssigkeiten die Änderung der Streugeometrie berücksichtigt werden. Mit dem Brechungsindex ändert sich der Brennpunkt des Laserstrahls und damit das Streuvolumen. Zusätzlich verändert sich der vom Abbildungsobjektiv

erfaßte Streulichtraumwinkel und damit der in den Monochromator gelangende Streulichtanteil. Unterschiedliche Reflexionsverluste in der Küvette können weiterhin die Meßergebnisse beeinflussen.

Zur leichteren Abschätzung der bei verschiedenen Brechungsindices auftretenden Streugeometrieänderungen wurde bei diesen Messungen der Laserstrahl nicht fokussiert. Mit Blenden, die in den Strahlengang des Streulichts gebracht wurden, wurde eine definierte Abbildungsgeometrie geschaffen. Um den gesamten Meßfehler möglichst gering zu halten, wurde das Verhältnis der Streuquerschnitte von Ramanlinien in flüssiger und gasförmiger Phase durch Vergleichsmessungen von Flüssigkeit und Dampf direkt bestimmt.

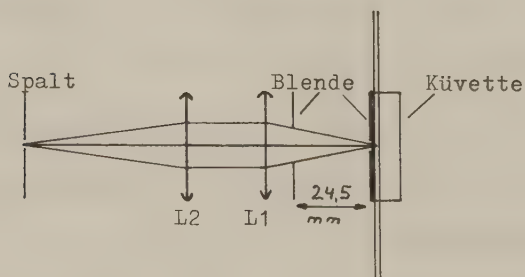


Abb. 24: Anordnung zur Messung des Streuquerschnitts von Ramanlinien in flüssiger und gasförmiger Phase.

Abb. 24 zeigt schematisch die verwendete Anordnung. Der unfokussierte Laserstrahl durchsetzt die Küvette dicht am Austrittsfenster. Das Streulicht kann durch eine Lochblende mit 2 mm Durchmesser, die direkt am Austrittsfenster befestigt ist, die Küvette verlassen. Eine zweite Lochblende von 10 mm Durchmesser begrenzt den vom Objektiv L1 erfaßten Raumwinkel. Das Objektiv befindet sich im Abstand seiner Brennweite von der Streuzone. Eine zweite Linse L2 bildet das von L1 parallel gemachte Streulicht auf den Eintrittsspalt ab. An die Küvette angeschlossen war ein Vorratsgefäß mit Quecksilbermanometer und Vakuumpumpe.

Die Messungen wurden in der Weise durchgeführt, daß zuerst die Streuquerschnitte einer Substanz in der flüssigen Phase gemessen wurden; anschließend wurde die Substanz in dem Vorratsgefäß bis auf einen bestimmten Restdruck ausgefroren. Bei diesem Druck wurden dann die Streuquerschnitte in der gasförmigen Phase gemessen. Bei den Messungen wurde die Laserleistung vor dem Eintreten des Strahls in die Küvette und nach dem Durchgang durch die Küvette überwacht und gegebenenfalls nachreguliert. Die Temperaturen der untersuchten Substanzen waren in gasförmiger und flüssiger Phase gleich und betrugen für CCl_4 295 K, für alle anderen untersuchten Substanzen 299 ± 2 K.

Zur Überprüfung der ermittelten Ergebnisse wurden einige Messungen ohne die Abbildungslinsen L1 und L2 wiederholt. Es ergab sich eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit

einer größten Abweichung von ca. 10 %.

Das Verhältnis der Streuquerschnitte einer Ramanlinie in flüssiger und gasförmiger Phase läßt sich aus den integrierten Linienintensitäten und den Depolarisationsgraden bestimmen zu:

$$\frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{fl}}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_g} = \frac{I_{fe} \cdot (1 + \rho_{fe}) \cdot M_{fe} \cdot p_0 \cdot K(n_{fe}^2)}{I_g \cdot (1 + \rho_g) \cdot D_{fe} \cdot 22400.760} = \Delta \quad (18)$$

wobei M_{fl} das Molekulargewicht und D_{fl} die Dichte der Flüssigkeit und p_0 der auf 0° C reduzierte Druck des Gases ist. Die Berechnung des Korrekturfaktors K für den in der flüssigen und gasförmigen Phase erfaßten unterschiedlichen Streulichtraumwinkel und für die Anzahl der streuenden Moleküle liefert in guter Näherung eine quadratische Abhängigkeit vom Brechungsindex, wie sie auch von NESTOR et al. /56/ gefunden wurde. Der aus den Vergleichsmessungen resultierende Fehler setzt sich aus dem Fehler bei der Bestimmung der Linienintensitäten mit 5 % und dem sich bei der Korrektur der Streugeometrie ergebenden Fehler zu insgesamt 15 % zusammen.

In Tab. 8 sind die für CCl_4 , $CHCl_3$, $CDCl_3$, CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 und C_6H_6 gemessenen Verstärkungsfaktoren der Streuquerschnitte in flüssiger gegenüber der gasförmigen Phase angegeben und den Literaturwerten gegenübergestellt. Die zum Teil große Streuung der Literaturwerte für CCl_4 ist offensichtlich auf die verschiedenen Meßmethoden und die dadurch bedingten systematischen Fehler zurückzuführen. So

Tab. 8: Verstärkungsfaktoren der Ramanstreuquerschnitte
in flüssiger Phase

Schwing.	^						λ^2
<u>CCl₄</u>							
ν_1	3,66	3,15 ^b	3,82 ^{c/a}	3,7 ^{d/e,a}	2,6 ^f		1,02
ν_2	3,25	2,81 ^b	5,23 ^{c/a}				0,90
$\nu_1 + \nu_4, \nu_3$	3,12	2,05 ^b	4,3 ^{c/a}				0,87
ν_4	3,31	2,80 ^b	4,63 ^{c/a}				0,92
Rayl.		3,11 ^k					
<u>CHCl₃</u>							
ν_1	4,91	8,43 ^{c/a}	4,74 ^{g/e}				1,42
ν_2	3,17	4,23 ^{c/a}	4,02 ^{g/e}	3,92 ^m			0,92
ν_3	3,38	4,25 ^{c/a}	3,62 ^{g/e}				0,98
ν_5	3,23	3,04 ^{c/a}		2,78 ^m			0,93
ν_6	3,67	4,17 ^{c/a}					1,06
Rayl.		3,17 ^k					
<u>CDCl₃</u>							
ν_1	5,1	5,82 ^{g/e}					1,48
ν_2	3,3						0,96
ν_3	3,26						0,95
ν_5	3,1						0,9
ν_6	3,58						1,04

Fortsetzung Tab. 8:

Schwing.	$\sqrt{\lambda}$						$\sqrt{\lambda}/L$
<u>CH₂Cl₂</u>							
V ₁	4,28	4,01 ^c	4,2 ^{g/e}				1,32
V ₂	4,1						1,26
V ₃	3,64	3,59 ^c					1,18
V ₄	2,97	2,75 ^c					0,91
<u>CD₂Cl₂</u>							
V ₁	4,36						1,34
V ₂	3,2						0,98
V ₃	3,4						1,05
V ₄	2,86						0,88
<u>C₆H₆</u>							
V ₁	4,65	4,54 ^c	4,47 ^{c/e}	4,73 ^{g/a}			1,15
V ₂	3,57	4,14 ^c	3,48 ^{d/a}	2,7 ^f	4,0 ^{h/i}	3,79 ^m	0,88
Rayl.		3,54 ^k					

a Gaswerte aus /35/

b Mittelwerte aus /57/

c Werte aus /56/

d Flüssigkeitswerte aus /20/

e Gaswerte; eigene Messungen aus Tab. 5

f Werte aus /49/

g Flüssigkeitswerte (relativ CCl₄) aus /50/ mit Absolutwert von /20/ umgerechnet

h Flüssigkeitswert aus /19/

i Gaswerte aus /44/

k Werte aus /67/

m Werte aus /104/

können die von CLARK et al. /57/ angegebenen, mit Ausnahme der ν_1 -Schwingung geringen Verstärkungsfaktoren für die CCl_4 -Streuquerschnitte ihre Ursache in zwischenmolekularen Wechselwirkungen mit dem als internem Standard verwendeten Cyclohexan haben. Der durch reine Spurstreuung bestimmte Streuquerschnitt der totalsymmetrischen ν_1 -Schwingung dagegen wird durch die zwischenmolekularen Wechselwirkungen nicht beeinflusst. Die von ABE et al. /104/ angegebenen Verstärkungsfaktoren wurden durch Vergleichsmessungen gegen die 802 cm^{-1} -Linie von Cyclohexan ermittelt, während der Verstärkungsfaktor der als Standard dienenden Linie selbst gleich der Korrektur für das innere Feld L gesetzt wurde.

In Tab. 8 sind weiterhin die von BURNHAM et al. /67/ aus Streuquerschnittsmessungen der Rayleighlinie erhaltenen Verstärkungsfaktoren angegeben.

Der Einfluß des inneren Feldes auf den Streuquerschnitt beim Phasenübergang läßt sich nach Abschnitt 2.2. mit Gl. (9) beschreiben. In der letzten Spalte von Tab. 8 ist das Verhältnis der Streuquerschnitte in der flüssigen und gasförmigen Phase dividiert durch die nach Gl. (9) aus dem jeweiligen Brechungsindex ermittelte innere Feldkorrektur L angegeben.

Für die hochpolarisierten totalsymmetrischen CH- bzw. CD-Valenzschwingungen der untersuchten Moleküle erhält man einen Δ/L -Mittelwert von 1,29 mit einer Standardabweichung von 0,17, der deutlich von dem Δ/L -Mittelwert der anderen Schwingungen (0,98, Standardabweichung 0,1) abweicht.

Eine weitere Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors von spezifischen Schwingungsarten ist aus den vorliegenden Messungen nicht erkennbar.

Die Ergebnisse zeigen, daß sich die durch das innere Feld der Moleküle hervorgerufenen Streuquerschnittserhöhungen in der flüssigen Phase als Funktion des Brechungsindex der Flüssigkeit darstellen lassen. Darüber hinausgehende Erhöhungen des Streuquerschnitts, wie sie bei den totalsymmetrischen CH- bzw. CD-Valenzschwingungen gefunden wurden, können somit zwischenmolekularen Wechselwirkungen zugeordnet werden.

4. Analyse der Rotationsstruktur von Ramanspektren schwingungsangeregter Moleküle

4.1. Das reine Rotations-Ramanspektrum von CO₂

Reine Rotations-Ramanspektren von Molekülen in der Gasphase werden durch Rotationsübergänge im Schwingungsgrundzustand und in angeregten Schwingungszuständen bestimmt. Nach der Boltzmannstatistik ist die Besetzungswahrscheinlichkeit der angeregten Zustände bei Raumtemperatur im allgemeinen sehr gering. Zusätzlich liegen die Rotationslinien der angeregten Zustände dicht neben denen des Grundzustands, so daß sie nur mit Apparaturen hoher Auflösung beobachtet werden können.

Eine Ausnahme bilden jedoch lineare Moleküle, die relativ niedrig gelegene Knickschwingungsniveaus unter 1000 cm^{-1} besitzen. So liegt die Besetzungswahrscheinlichkeit des 01^1O -Zustandes von CO₂ bei 300 K bei etwa 4%. Weiterhin fallen bei CO₂ im Grundzustand wegen der Kernspinstatistik alle ungeraden Rotationsniveaus aus, so daß das reine Rotations-Ramanspektrum des Grundzustands nur aus Linien des S-Zweigs mit geraden J besteht. Da die 01^1O -Knickschwingung ein π -Zustand ist, treten zusätzlich ein S- und ein R-Zweig auf, bei denen wegen der 1-Typ-Aufspaltung für jedes $J \geq 1$ Übergänge erlaubt sind.

4.1.1. Energieniveaus und Auswahlregeln

Die Rotationsniveaus der Π -Zustände linearer Moleküle lassen sich, wie bei FINSTERHÖLZL et al. /71/ gezeigt wird, in guter Näherung durch den Ausdruck

$$E_t(J) = G_t + B_{(v_t)}(J(J+1) - l_t^2) - D_{(v_t)}(J(J+1) - l_t^2)^2 \pm q_t J(J+1)/2 \quad (19)$$

beschreiben, wobei für die einfach angeregte entartete Knickschwingung $v_2=1$ und die Drehimpulsquantenzahl $l_2=\pm 1$ ist. Die Konstante q_t berücksichtigt die Aufspaltung der Rotationsniveaus infolge der Rotations-l-Typ-Verdopplung (vgl. HERZBERG /45/). Der Schwingungsterm G_t ist von den Schwingungsquantenzahlen v und l abhängig, ebenso wie die Rotations-"konstante" $B_{(v_t)}$ und die Zentrifugaldehnungs-"konstante" $D_{(v_t)}$.

Für die Rotationsniveaus des Σ -Grundzustandes ist $l_t=0$, außerdem verschwindet der erste und letzte Term. Die zu den Π -Rotationsniveaus gehörigen Eigenfunktionen sind

$$\Psi_{(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|v_t=1, l_t=1, J\rangle \pm |v_t=1, l_t=-1, J\rangle). \quad (20)$$

Da $q_t > 0$ ist, ist die positive Funktion $\Psi_{(+)}$ stets mit dem niedrigeren Niveau (e), die negative Funktion $\Psi_{(-)}$ mit dem höheren Niveau (f) des Dubletts verknüpft. Die Eigenfunktionen $\Psi_{(\pm)}$ besitzen für gerades J die Parität $\pm$ und für ungerades J die Parität $\mp$. Da es sich bei der Knickschwingung von CO_2 um einen Π_u -Zustand handelt, folgt daraus, daß die Funktionen $\Psi_{(+)}$ für gerade (ungerade) J

antisymmetrisch (symmetrisch) bezüglich einer gleichzeitigen Vertauschung der Raumkoordinaten der Sauerstoffkerne sind. Für die negativen Funktionen $\psi_{(-)}$ gilt das Umgekehrte. Der Kernspin von O^{16} ist null, d.h. es gibt nur einen möglichen Kernspinzustand. Daraus folgt, daß im π_u -Zustand von CO_2 alle unteren (e)-Niveaus mit geradem J und alle oberen (f)-Niveaus mit ungeradem J aus Symmetriegründen unbesetzt sind.

Im Σ_g^+ -Grundzustand, dessen Rotationsniveaus die Parität $(-1)^J$ besitzen, sind wegen des verschwindenden Kernspins von O^{16} aus Symmetriegründen alle Zustände mit ungeradem J verboten.

In Abb. 25 ist das aus diesen Überlegungen resultierende Termschema für den Σ_g^+ - und π_u -Zustand von CO_2 dargestellt. Neben ihrer Parität sind die Niveaus zusätzlich noch durch das Symmetrieverhalten ihrer Wellenfunktionen bezüglich einer Vertauschung der Kerne mit symmetrisch (s) bzw. antisymmetrisch (a) gekennzeichnet.

Die für den Ramaneffekt gültige Auswahlregel erlaubt Übergänge nur zwischen Niveaus gleicher Parität, somit ist für den Σ_g^+ -Grundzustand nur ein S-Zweig ($\Delta J = 2$) erlaubt. Für den π_u -Zustand folgen die Auswahlregeln $\Delta J = 1$ und $\Delta J = 2$, wobei $\Delta J = 1$ zu $e \rightarrow f$ bzw. $f \rightarrow e$ Übergängen gehört, $\Delta J = 2$ zu $e \rightarrow e$ bzw. $f \rightarrow f$ Übergängen.

Das gesamte Rotationsspektrum von CO_2 setzt sich also bei Vernachlässigung der Beiträge höherer Schwingungsniveaus

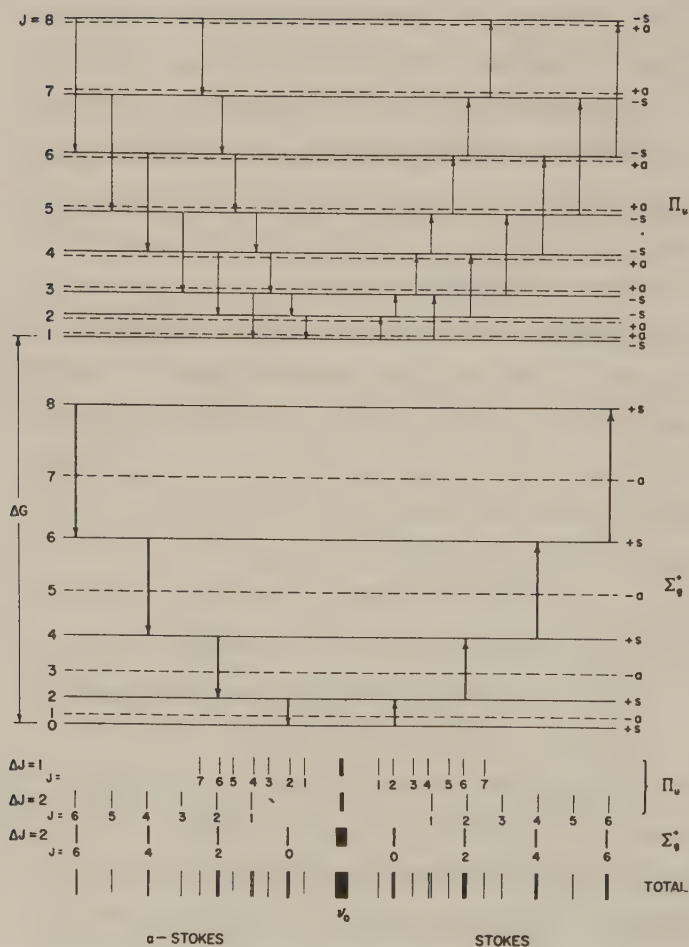


Abb. 25: Reine Rotations-Ramanübergänge und Rotationsniveaus des Σ_g^+ -Grundzustandes und des angeregten Π_u -Zustandes von CO_2 nach /118/

aus folgenden Übergängen zusammen:

$\sum_g^+$ - Grundzustand

S-Zweig $\Delta J = 2$ für $J = 0, 2, 4, \dots$

π_u - Zustand

R-Zweig $\Delta J = 1$ für $J = 1, 3, 5, \dots$ für $e \rightarrow f$ Übergänge
 $J = 2, 4, 6, \dots$ für $f \rightarrow e$ Übergänge

S-Zweig $\Delta J = 2$ für $J = 1, 3, 5, \dots$ für $e \rightarrow e$ Übergänge
 $J = 2, 4, 6, \dots$ für $f \rightarrow f$ Übergänge

4.1.2. Intensitäten der Rotationslinien

Die Intensitäten der Rotations-Ramanlinien eines linearen Moleküls lassen sich mit den in Kap. 2 angegebenen Gln. (1) und (3) aus den Linienstärken der Gln. (4) bzw. (5) bestimmen. Für lineare Moleküle muß jedoch die Quantenzahl k durch die Schwingungsdrehimpulsquantenzahl $l = \sum l_r$ ersetzt werden. Gl. (5) lautet dann:

$$\left(L^{(1)} \right)_{v_j e}^{v' j' e'} = (2j+1)(2j'+1) \left(\begin{matrix} j' & t & j \\ -e' & \bar{q} & e \end{matrix} \right)^2 \left| \left(f_{t \bar{q}} \right)_{v e}^{v' e'} \right|^2 \quad (21)$$

mit $\bar{q} = e' - e$

Gl. (21) gilt für nichtentartete Zustände, für mehrfach entartete Zustände dann, wenn nur eine Schwingung angeregt ist. Für den $\sum_g^+$ - Grundzustand ist $v = 1 = 0$ und somit $\bar{q} = 1' - 1 = 0$. Der Index $t = 0$ bzw. 2 unterscheidet Spur- bzw. Anisotropiestreuung. Da die Spurstreuung nur zur Rayleighlinie beiträgt, werden die reinen

Rotationslinien durch die Anisotropiestreuung beschrieben. Die Linienstärken der Rotationsübergänge im Grundzustand sind demnach:

$$\langle L^{(2)} \rangle_{0j0}^{0j'0} = (2j+1)(2j'+1) \begin{pmatrix} j' & 2 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left| \langle \bar{f}_{2,0} \rangle_{00}^{00} \right|^2. \quad (22)$$

Für die Rotationslinien des S-Zweigs des Σ_g^+ -Zustands erhält man daraus:

$$\langle L^{(2)} \rangle_s^\Sigma = \frac{3(j+1)(j+2)}{2(2j+3)} \left| \langle \bar{f}_{2,0} \rangle_{00}^{00} \right|^2. \quad (23)$$

Gl. (22) läßt sich nach FINSTERHÖLZL et al. /71/ nicht unmittelbar zur Berechnung der Linienstärken der Rotationsübergänge im π -Zustand verwenden, da die zu den Energieniveaus gehörenden Eigenfunktionen Linearkombinationen der Art von Gl. (20) sind. Die Schwingungsdrehimpulsquantenzahl ist demnach keine gute Quantenzahl. Zur Berechnung der Linienstärken der Rotationsübergänge im π -Zustand muß deshalb von der ursprünglichen Definition der Linienstärken Gl. (4) ausgegangen werden. Für die Rotationslinien des R-Zweigs und des S-Zweigs im π -Zustand erhält man, wie bei FINSTERHÖLZL et al. /71/ gezeigt wird,

$$\langle L^{(2)} \rangle_{\substack{e \rightarrow f \\ f \rightarrow e}}^\pi = (\sqrt{6} F^{(0)} \pm (j+1) F^{(2)})^2 / 2(j+1) \quad (24)$$

für den R-Zweig und

$$\langle L^{(2)} \rangle_{\substack{e \rightarrow e \\ f \rightarrow f}}^\pi = \frac{j(j+3)}{4(2j+3)} (\sqrt{6} F^{(0)} \mp F^{(2)})^2 \quad (25)$$

für den S-Zweig.

Die Größen $F^{(0)}$ und $F^{(2)}$ hängen von den Schwingungsquantenzahlen v und l ab:

$$F^{(0)} = (|\bar{f}_{2,0}\rangle_{11}^{11} + |\bar{f}_{2,0}\rangle_{1-1}^{1-1})/2 \quad (26 a)$$

$$F^{(2)} = (|\bar{f}_{2,2}\rangle_{1-1}^{1-1} + |\bar{f}_{2,-2}\rangle_{11}^{1-1})/2 \quad (26 b)$$

Das Verhältnis der Größen $F^{(0)}$ und $F^{(2)}$ ist entscheidend für den Intensitätsverlauf im R-Zweig. Überwiegt die Größe $F^{(0)}$ in Gl. (24), so nimmt die Intensität mit wachsendem J proportional zu J^{-1} ab. Überwiegt umgekehrt $F^{(2)}$, so ergibt sich unter Berücksichtigung des Boltzmannfaktors ein ähnlicher Intensitätsverlauf wie für die Rotationslinien des S-Zweiges des Σ -Zustands.

Die verschiedenen Vorzeichen $\pm$ in Gl. (24) und (25) beeinflussen die relativen Intensitäten der Dublett Komponenten. Bei CO_2 würde dieser Effekt wegen der Auswahlregeln alternierende Intensitäten der Rotationslinien des R- und S-Zweiges bewirken. Jede zweite dieser Linien wird jedoch durch eine S-Zweig-Linie des Grundzustandes überdeckt, so daß dieser Effekt nicht beobachtet werden kann.

Eine Abschätzung der relativen Größenverhältnisse von $(\bar{f}_{2,0})_{00}^{00}$, $F^{(0)}$ und $F^{(2)}$ ist in /71/ mit Hilfe einer Reihenentwicklung nach Normal-Koordinaten durchgeführt worden. Diese Ergebnisse werden bei ALTMANN, KLÜCKNER und STREY /72/ auf CO_2 angewandt und führen auch hier zu

dem Schluß, daß die Linienstärken im π -Zustand wie im Grundzustand durch die irreduzible sphärische Komponente des Polarisierbarkeitstensors in der Gleichgewichtslage $\bar{f}_{2,0}$ entsprechend dem experimentellen Befund beschrieben werden können. Die Gln. (24) und (25) lassen sich in dieser Näherung vereinfachen zu:

$$L_{R}^{(2)\pi} = \frac{3}{J+1} \left| (\bar{f}_{2,0})_{00}^{00} \right|^2 \quad (27)$$

für den R-Zweig und

$$L_{S}^{(2)\pi} = \frac{3J(J+3)}{2(2J+3)} \left| (\bar{f}_{2,0})_{00}^{00} \right|^2 \quad (28)$$

für den S-Zweig des π -Zustandes.

4.1.3. Diskussion des Spektrums

Die Beiträge des 01^10 -Zustandes zum Rotations-Raman-spektrum von CO_2 wurden von BARRETT und WEBER /73/ experimentell nachgewiesen. Eine detaillierte quantitative Analyse des relativen Intensitätsverlaufs wurde von diesen Autoren nicht gegeben. Aus den photographischen Messungen konnten sie die Rotationskonstanten des Grundzustandes und des π -Zustandes ermitteln, die mit den in Tab. 9 angegebenen Werten von COURTOY /74/ gut übereinstimmen. In der vorliegenden Arbeit wurde auf eine Neubestimmung der Rotationskonstanten von CO_2 verzichtet, da hier die Intensitätsmessung im Vordergrund stand und

da die benutzte photoelektrische Registrierung bezüglich der Genauigkeit der Wellenzahlenskala einer photographischen Registrierung unterlegen ist.

Das Rotations-Ramanspektrum von CO_2 wurde mit der 514,5 nm-Laserlinie bei 8 W Ausgangsleistung erregt. Um eine Druckverbreiterung der Ramanlinien zu vermeiden, wurden die Messungen bei einem CO_2 -Druck von 74 Torr durchgeführt. Die Registrierung des Spektrums erfolgte mit einem Gittervorschub von $0,2 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$. Abb. 26 zeigt einen Ausschnitt der analogen Aufzeichnung, während Abb. 28 oben das digital registrierte und per Computer geglättete Spektrum wiedergibt.

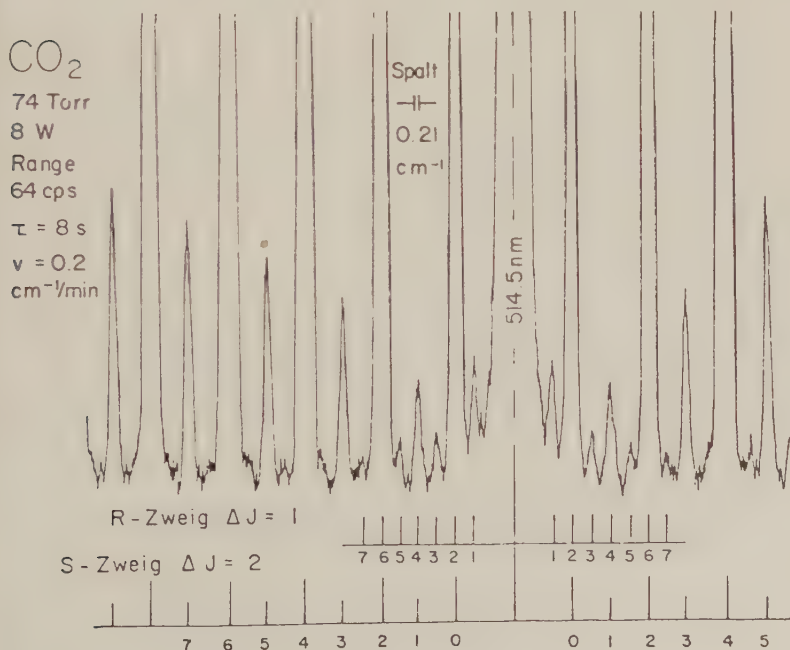


Abb. 26: Ausschnitt aus dem reinen Rotations-Ramanspektrum von CO_2 .

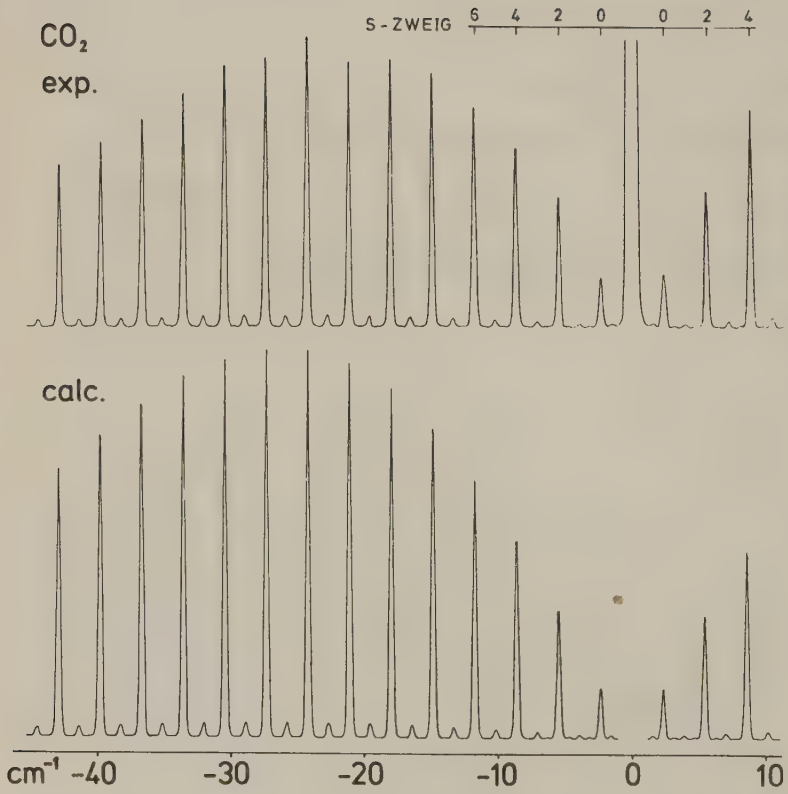


Abb. 27: Ausschnitt aus dem reinen Rotations-Raman-spektrum von CO₂.

Das Übersichtsspektrum in Abb. 27 wird durch die Struktur des S-Zweigs des Grundzustands bestimmt. Die Linienintensitäten nehmen proportional J zu, werden aber bei höheren J durch den stärker werdenden Einfluß des entgegengesetzt wirkenden Boltzmannfaktors $\exp(-BJ(J+1)hc/kT)$ wieder abgeschwächt. Da im Grundzustand alle Linien mit ungeradem J ausfallen, beträgt der Abstand der S-Zweig-Linien $8B$, beginnend mit $J = 0$ im Abstand von $6B$ von der Rayleighlinie. An der Stelle der fehlenden S-Zweig-Linien des Grundzustands sind die wesentlich schwächeren S-Zweig-Linien des π -Zustandes zu erkennen. Für die S-Zweig-Linien des π -Zustandes fällt zwar jeweils eine Linie des 1-Typ-Dubletts ebenfalls wegen der Kernspin-statistik aus, jedoch gibt es für jedes $J > 0$ eine Linie im Abstand von $4B$. Da die Rotationskonstanten für den Σ_g^+ - und den π_u -Zustand nur leicht verschieden sind, überlagern sich die Linien der S-Zweige beider Zustände für gerades J . Aus diesem Grund sind auch die nach Gl. (25) zu erwartenden alternierenden Intensitäten der S-Zweig-Linien des π -Zustandes nicht zu beobachten.

In dem vergrößerten Ausschnitt des Rotations-Raman-Spektrums von CO_2 in Abb. 28 sind neben den Linien der S-Zweige des Σ_g^+ - und des π_u -Zustandes die R-Zweig-Linien des π_u -Zustandes zu erkennen, die mit $J = 1$ im Abstand $4B$ von der Rayleighlinie beginnen. Zwar fällt auch hier jeweils eine Komponente des 1-Typ-Dubletts aus, jedoch existiert für jedes $J \geq 1$ eine Linie, deren Abstand $2B$ zur nächsten beträgt. Da jede zweite R-Zweig-Linie mit

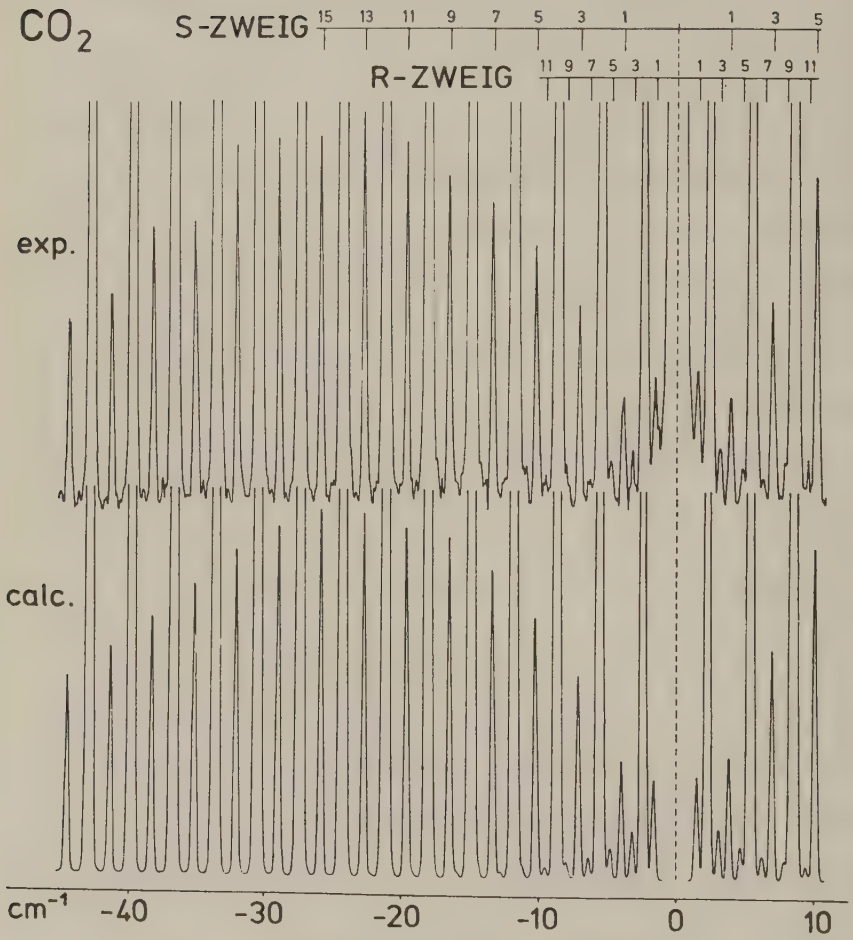


Abb. 28: Ausschnitt aus dem reinen Rotations-Raman-spektrum von CO₂.

einer Linie der S-Zweige zusammenfällt, sind nur die Linien mit ungeradem J zu erkennen. Die Intensität der R-Zweig-Linien fällt mit zunehmendem J sehr rasch entsprechend Gl. (27) proportional $1/J$ ab.

Zur Überprüfung der in 4.1.2. angegebenen Näherungen wurde von ALTMANN /72/ die Computersimulation des Rotations-Ramanspektrums von CO_2 nach dem bei ALTMANN und STREY /75/ angegebenen Verfahren durchgeführt, wobei als Linienprofil die gleichzeitig registrierte Rayleighlinie diente.

Das gerechnete Spektrum in Abb. 27 unten wurde an die Rotationslinien $S(0)$ und $S(2)$ des Grundzustands angepaßt. Das gemessene Spektrum zeigt im Vergleich zum gerechneten einen deutlichen Intensitätsschwund der Rotationslinien mit zunehmendem J . Als Ursache hierfür kommt eine Dejustierung der Apparatur während der Messung infolge thermischer Einflüsse in Betracht. Die Diskrepanz kann zwar auch dadurch bedingt sein, daß die Temperatur der Probe während der Messung wesentlich unter der für die Rechnung angenommenen Temperatur lag. Ein solcher Fehler kann jedoch vom Experiment her ausgeschlossen werden.

Außerdem brachte eine Simulation unter der Annahme einer wesentlich niedrigeren Proben temperatur andere große Unstimmigkeiten mit sich. Um jedoch eine quantitative Analyse des Intensitätsverlaufs der verhältnismäßig schwachen, zum π -Zustand gehörigen Linien durchführen zu können, wurde das gerechnete Spektrum kontinuierlich durch lineare Interpolation an die starken S-Zweig-Linien

angepaßt, die im wesentlichen durch Rotationsübergänge innerhalb des Grundzustandes verursacht werden. Diese Linien enthalten zwar zu etwa 8 % ihrer Intensität Beiträge des π -Zustandes, ihr relativer Intensitätsverlauf wird aber durch die Gl. (23) und (28) exakt wiedergegeben.

Abb. 28 zeigt das Ergebnis der Anpassung. Gegenüber Abb. 27 wurde der Intensitätsmaßstab relativ zur Wellenzahlskala insgesamt um einen Faktor 24 gedehnt, um die schwachen Linien des π -Zustandes besser in Erscheinung treten zu lassen. Die Abweichungen des gerechneten Spektrums gegenüber dem gemessenen betragen innerhalb des betrachteten Frequenzbereichs weniger als 10 %. Bei der Simulation wurde eine Proben temperatur von 305 K angenommen, die Raumtemperatur betrug bei der Messung 302 K. Die zur Rechnung benötigten Rotationskonstanten sind in Tab. 9 zusammengefaßt.

Tab. 9 : Rotations- und Zentrifugaldehnungskonstanten von CO_2 nach /74/

Zustand	B [cm^{-1}]	D $\cdot 10^7$ [cm^{-1}]
00 ⁰ 0	0.39021	1.35
01 ^{1e} 0	0.39065	1.38
01 ^{1f} 0	0.39130	1.38

Die gute Übereinstimmung des simulierten mit dem experimentellen Spektrum zeigt, daß trotz der Beiträge des π -Niveaus das CO_2 -Rotationsspektrum im Rahmen der

Meßgenauigkeit unter Benutzung einer Konstante, nämlich der Komponente $(\bar{f}_{2,0})_{00}^{00}$ des Anisotropieanteils der Polarisierbarkeit des Moleküls in der Gleichgewichtslage der Kerne, beschrieben werden kann. Der unterschiedliche Intensitätsverlauf der zum Grundniveau und zu dem π -Niveau gehörenden Rotationslinien läßt sich somit in nullter Näherung allein mit der Boltzmannstatistik und den Rotationsübergangswahrscheinlichkeiten beschreiben (siehe ALTMANN, KLÖCKNER und STREY /72/).

4.2. Das reine Rotations-Ramanspektrum von N_2O

Das reine Rotations-Ramanspektrum von N_2O wird wie bei CO_2 im wesentlichen durch Rotationsübergänge innerhalb des Σ_g^+ -Grundzustandes und des π_u -Zustands beschrieben. Bei N_2O liegt das der ν_2 -Knickschwingung zugeordnete π -Niveau bei $588,77 \text{ cm}^{-1}$. Das N_2O -Molekül besitzt keine symmetrisch angeordneten identischen Kerne wie das CO_2 -Molekül und gehört somit wegen der fehlenden horizontalen Spiegelebene zur Punktgruppe $C_{\infty v}$. Im Grundzustand erlauben daher die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen alle Rotationsniveaus. Im π -Zustand sind alle Rotationsniveaus mit $J > 0$ möglich, wobei diese Niveaus jeweils wegen der Schwingungs-l-Typ-Aufspaltung aus Dublett-Komponenten e und f bestehen.

Mit der im Ramaneffekt gültigen Auswahlregel, nach der nur Übergänge zwischen Niveaus gleicher Parität möglich sind, folgt aus dem Termschema Abb. 25, daß sich das

Rotations-Ramanspektrum von N_2O unter Vernachlässigung höherer Schwingungsniveaus aus folgenden Übergängen zusammensetzt:

Σ_g^+ -Grundzustand

S-Zweig $\Delta J = 2$ für $J = 0, 1, 2, 3, \dots$

π_u -Zustand

R-Zweig $\Delta J = 1$ für $J = 1, 2, 3, \dots$ für $e \rightarrow f$ Übergänge
 $J = 1, 2, 3, \dots$ für $f \rightarrow e$ Übergänge

S-Zweig $\Delta J = 2$ für $J = 1, 2, 3, \dots$ für $e \rightarrow e$ Übergänge
 $J = 1, 2, 3, \dots$ für $f \rightarrow f$ Übergänge

Der Intensitätsverlauf der Rotations-Ramanlinien von N_2O wird wie bei CO_2 durch die Gln. (23) - (25) beschrieben.

4.2.1. Diskussion des Spektrums

Die Aufnahmebedingungen zur Registrierung des reinen Rotations-Ramanspektrums von N_2O waren die gleichen wie bei CO_2 . Abb. 29 zeigt das bei einem N_2O -Druck von 78 Torr gemessene Spektrum. Dieses Übersichtsspektrum wird im wesentlichen durch die Linien des S-Zweiges des Grundzustands bestimmt. Im Gegensatz zum CO_2 -Spektrum fallen hier die S-Zweig-Linien mit ungeradem J nicht aus. Die S-Zweig-Linien des π -Zustandes werden daher von den intensiveren S-Zweig-Linien des Grundzustandes völlig überdeckt und können somit nicht beobachtet werden. Bei den R-Zweig-Linien des π -Zustands, deren Abstand $2 B$

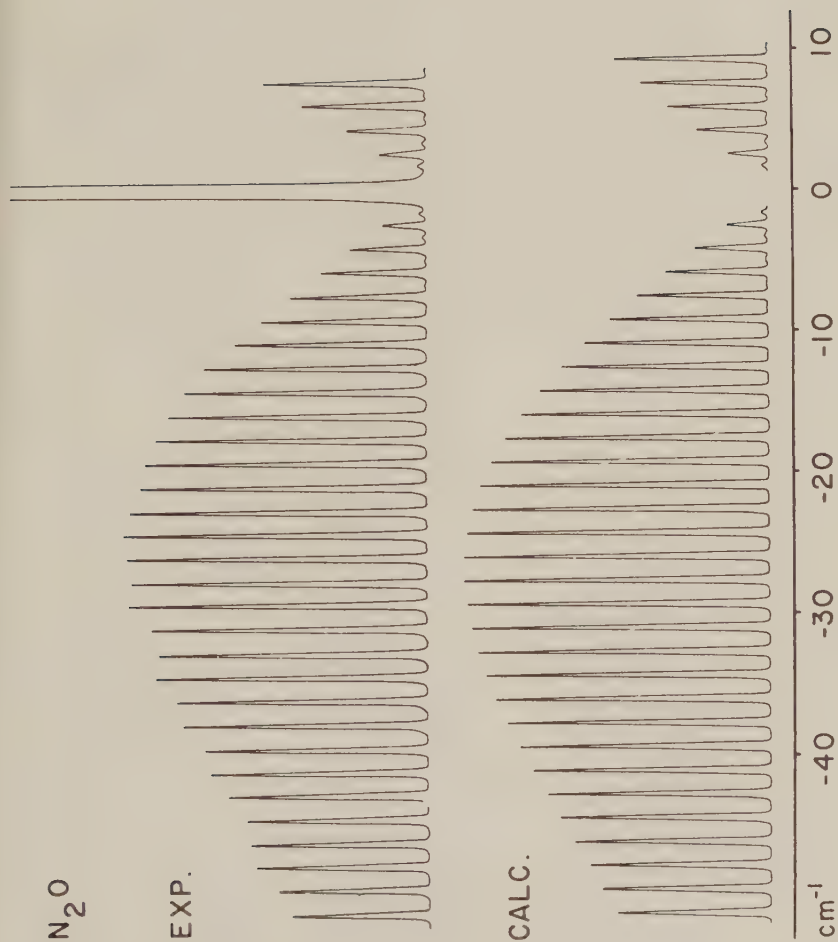


Abb. 29: Ausschnitt aus dem reinen Rotations-Raman-spektrum von N_2O .

beträgt, fallen nur die Linien mit ungeradem J nicht mit einer S-Zweig-Linie zusammen. Im vergrößerten Ausschnitt des Rotations-Ramanspektrums in Abb. 30 sind neben den Linien der S-Zweige die R-Zweig-Linien des Π -Zustandes zu erkennen, die im Abstand von $4B$ von der Rayleighlinie mit $J = 1$ beginnen. Die Intensität der R-Zweig-Linien fällt gemäß Gl. (27) mit wachsendem J mit $1/J$ ab. Die im Π -Zustand infolge der l-Typ-Aufspaltung zu erwartenden Dublettlinien haben einen Abstand, der beim R-Zweig durch die Summe der l-Typ-Aufspaltung der zugehörigen Rotationsniveaus und beim S-Zweig durch die Differenz der Aufspaltungen beschrieben wird. Die Dublettstruktur konnte jedoch, wie Abb. 30 zeigt, nicht aufgelöst werden.

Die von ALTMANN /72/ durchgeführte Computersimulation des Rotationsspektrums von N_2O bestätigt, daß - ebenso wie für CO_2 - zur Beschreibung der Beiträge des Π -Niveaus bei dieser experimentell erzielbaren Auflösung nur die nullte Näherung bei der Entwicklung des Polarisierbarkeitstensors nach den Normalkoordinaten benötigt wird. Der Intensitätsverlauf des gerechneten Spektrums in Abb. 29 unten weicht von dem des gemessenen Spektrums im Bereich von 10 cm^{-1} bis -20 cm^{-1} nur um rund 5 % ab. Eine zusätzliche Anpassung des Spektrums an die starken Rotationslinien des S-Zweigs wie bei der Simulation des CO_2 -Spektrums war hierbei nicht erforderlich. Der vergrößerte Ausschnitt des Rotationspektrums von N_2O in Abb. 30 zeigt, daß der Intensitätsverlauf des R-Zweiges im Rahmen der Meßgenauigkeit dem simulierten Spektrum entspricht. Gegenüber Abb. 29 wurde

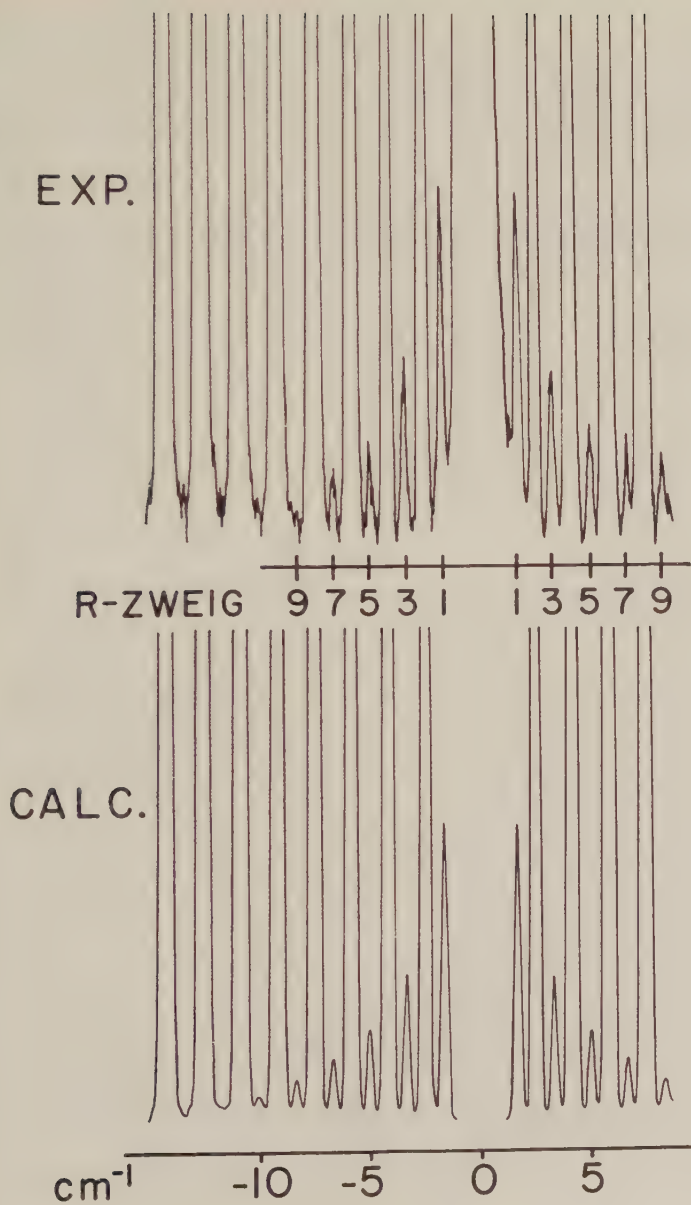


Abb. 30: Ausschnitt aus dem reinen Rotations-Ramanspektrum von N_2O .

die Intensitätsskala in Abb. 30 um einen Faktor 31 gedehnt. Die zur Rechnung benutzten Rotationskonstanten sind in Tab. 10 angegeben.

Tab. 10 : Rotations- und Zentrifugaldehnungskonstanten von N_2O nach /76/

Zustand	B [cm^{-1}]	D $\cdot 10^7$ [cm^{-1}]
00^0_0	0.4190113	1.795
01^1e_0	0.4191777	1.785
01^1f_0	0.4199695	1.785

4.3. Die Fermi-Resonanz von CO_2

Das Energieniveau des Obertones der Raman-inaktiven Knickschwingung ν_2 von CO_2 liegt nahe dem Energieniveau der ν_1 -Schwingung. Da eine Komponente der entarteten $2\nu_2$ -Schwingung ebenfalls $\sum_g^+$ -Symmetrie wie die ν_1 -Schwingung besitzt, kommt es zu einer Resonanz dieser Schwingungen gleicher Rasse. Diese als Fermi-Resonanz bezeichnete Aufhebung der zufälligen Entartung (FERMI /97/) verursacht eine Störung der Energieniveaus und eine Mischung der Eigenfunktionen beider Zustände. Es erfolgt eine Abstoßung der beiden $\sum_g^+$ -Energieniveaus, während die Δ_g -Komponente von $2\nu_2$ unverschoben bleibt (siehe z.B. HERZBERG /45/ S. 215).

Die Mischung der Eigenfunktionen der beiden Zustände $10^0 0$ und $02^0 0$ bewirkt eine Veränderung der Intensitäten der Ramanübergänge, so daß die im Ramanspektrum von $^{12}\text{CO}_2$ beobachteten zwei starken Linien bei $1285,4 \text{ cm}^{-1}$ und $1388,1 \text{ cm}^{-1}$ nicht mehr eindeutig den Schwingungen ν_1 und $2 \nu_2$ zugeordnet werden können. Es wird deshalb im Folgenden wie z.B. bei CIHLA und CHEDIN /107/ das höhergelegene Energieniveau mit $(10^0 0)_I$ und das Niveau bei $1285,4 \text{ cm}^{-1}$ über dem Grundzustand mit $(10^0 0)_{II}$ bezeichnet. In der Literatur bis zum Jahr 1965 wird jedoch die Linie bei $1388,1 \text{ cm}^{-1}$ aufgrund ihrer größeren Intensität als Q-Zweig der ν_1 -Schwingung angegeben.

Die von COURTOY /98/ aus IR-Spektren von $^{12}\text{CO}_2$ und seiner Isotope erhaltenen Molekülkonstanten stimmen mit den berechneten Werten bis auf die relative Änderung der Fermi-kopplungskonstante bei Isotopensubstitution und bis auf eine Anharmonizitätskonstante 3. Ordnung k_{122} gut überein. Eine von AMAT und PIMBERT /99/ vorgeschlagene Umkehr der Zuordnung für $^{12}\text{CO}_2$ ergab für diese Molekülkonstanten eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, wie von GORDON und McCUBBIN /109/ gezeigt wurde. Auch konnte von HOWARD-LOCK und STOICHEFF /100/ diese Zuordnung aus der Bestimmung der Intensitätsverhältnisse der Fermiadiaden von $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$ bestätigt werden. Die mit den experimentell erhaltenen Molekülkonstanten der CO_2 -Isotope durchgeführten Berechnungen (/108/, /107/, /101/) des CO_2 -Potentials ergeben ebenfalls einen Satz in sich .

konsistenter Moleküldaten für die CO_2 -Isotope, wenn für $^{12}\text{CO}_2$ im Falle der ungestörten Energieniveaus das höherliegende der $2 \nu_2$ -Schwingung zugeordnet wird.

Das Ramanspektrum von natürlichem CO_2 im Bereich der Fermi-Resonanz zeigt Abb. 31. Erregt wurde mit der Linie 514,5 nm bei einer Laserleistung von 8 W. Der CO_2 -Druck in der Probenküvette betrug 74 Torr. Neben den beiden Q-Zweigen der Σ -Diade von $^{12}\text{CO}_2$ bei $1285,4 \text{ cm}^{-1}$ und $1388,1 \text{ cm}^{-1}$ ist der Q-Zweig des $(10^0 0)_I - (000)$ -Übergangs von $^{13}\text{CO}_2$ bei $1370,1 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen, während der Q-Zweig des $(10^0 0)_{II} - (000)$ -Übergangs mit der heißen Bande $(11^1 0)_{II} - (01^1 0)$ von $^{12}\text{CO}_2$ bei $1265,7 \text{ cm}^{-1}$ zusammenfällt (/100/). Eine weitere starke Linie bei $1409,5 \text{ cm}^{-1}$ kann der heißen Bande $(11^1 0)_I - (01^1 0)$ von $^{12}\text{CO}_2$ zugeordnet werden. Bei einer spektralen Spaltbreite von $0,3 \text{ cm}^{-1}$ sind die Schwingungsrotationslinien der O- und S-Zweige der Σ -Diade gut aufgelöst. Der bei 1335 cm^{-1} erwartete Q-Zweig der Δ_g -Komponente der $2 \nu_2$ -Schwingung wird entweder durch eine Rotationslinie überdeckt oder bleibt unterhalb der Nachweisgrenze entsprechend den Ergebnissen der bei ALTMANN, KLÖCKNER und STREY /72/ durchgeführten Abschätzungen. Danach hat die zweite Ableitung der Komponente $\bar{f}_{2,2}$ des Polarisierbarkeitstensors nach den Normalkoordinaten, die auch die Intensität der $2 \nu_2^2$ -Schwingung beschreibt, einen Wert, der bei der Berechnung der Linienstärken der reinen Rotationslinien des π_u -Zustandes unter den gegebenen experimentellen Voraussetzungen

einen vernachlässigbaren Einfluß hat (siehe auch Abschnitt 4.1.2.).

Einige weitere Linien (im Spektrum in Abb. 31 mit einem Pfeil gekennzeichnet) mit einer Intensität, die der der Rotationslinien vergleichbar ist, können nicht der Σ - oder Π -Diade von $^{12}\text{CO}_2$ bzw. $^{13}\text{CO}_2$ zugeordnet werden. Außerdem sind einige Rotationslinien zu erkennen, deren verbreitertes Linienprofil auf eine Überlagerung mit anderen Linien schließen läßt.

Eine Steigerung der Auflösung zur Trennung der Linien ist auf Grund des Signalrauschverhältnisses des erhaltenen Spektrums nicht sinnvoll. Da eine Komponente der zusammenfallenden Linien jeweils eine depolarisierte Schwingungsrotationslinie ist, kann, wenn die andere Komponente polarisiert ist, eine Trennung der überlagerten Linien durch eine gleichzeitige, aber getrennte Registrierung des anisotropen und isotropen Anteils der Ramanstreuung ermöglicht werden. Der Anisotropieanteil verschwindet jedoch für keine Beobachtungsrichtung und auch für keine Polarisationsrichtung der Streustrahlung, so daß sich der Isotropieanteil allein nicht direkt beobachten läßt. Zieht man jedoch von dem Anteil der Streustrahlung $I_{||} \sim 45 a'^2 + 4 \gamma'^2$, dessen Polarisationsrichtung parallel zu der der Erregerstrahlung ist, den um den Faktor $4/3$ verstärkten Anteil der Streustrahlung $\frac{4}{3} \cdot I_{\perp} \sim 4 \gamma'^2$, dessen Polarisationsrichtung senkrecht zu der der Erregerstrahlung ist, ab, so erhält man als Differenz den isotropen Anteil der Ramanstreuung.

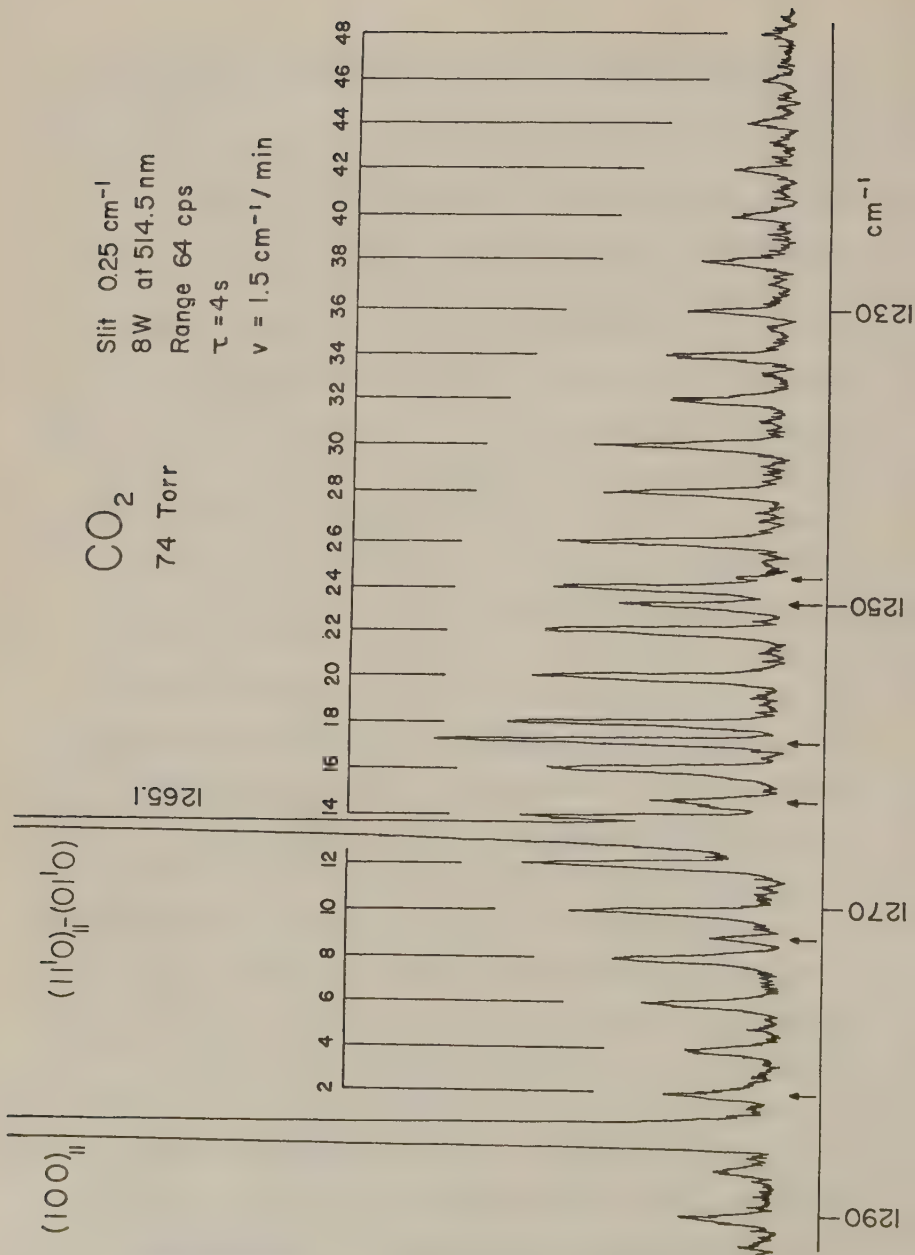


Abb. 31: Ramanspektrum von natürlichem CO_2 im Bereich der Fermi-Resonanz

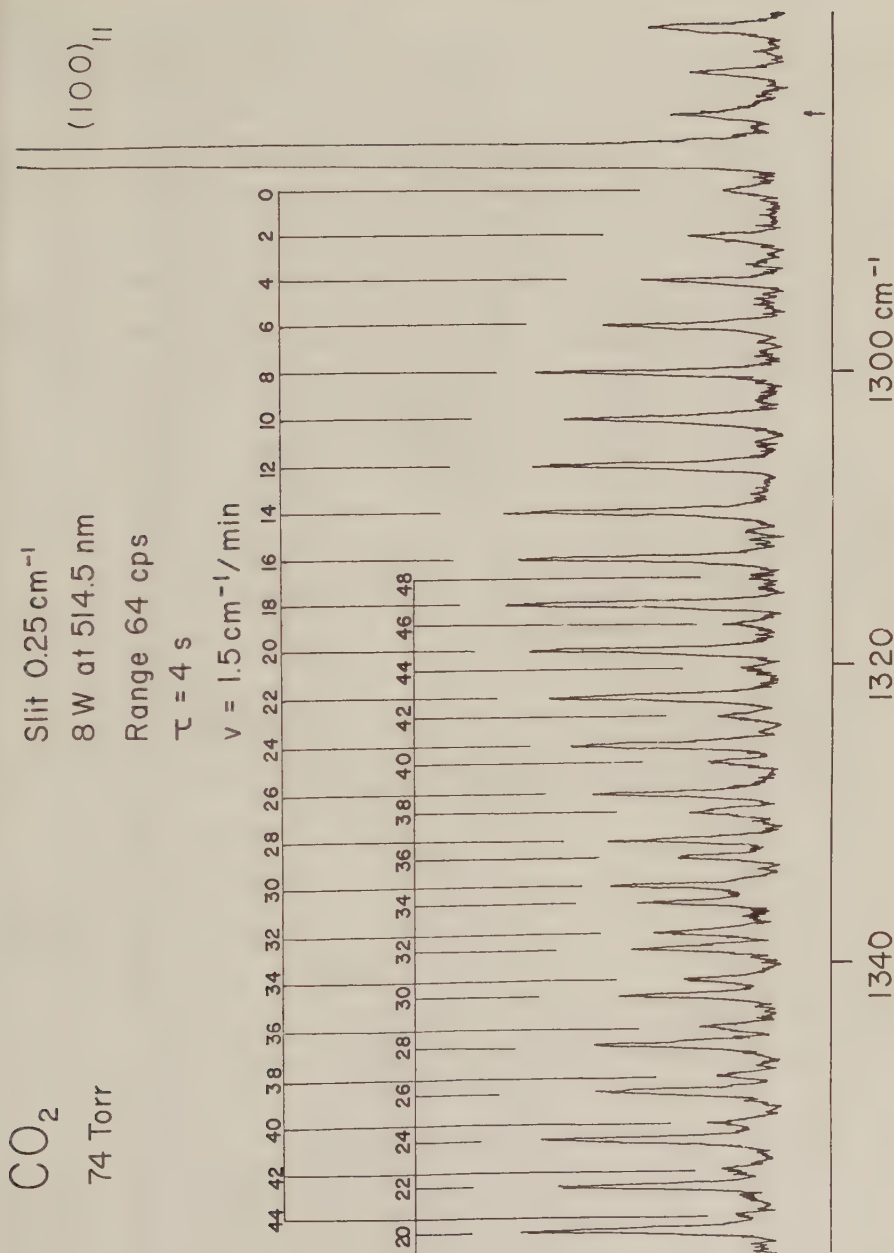


Abb. 31: Fortsetzung

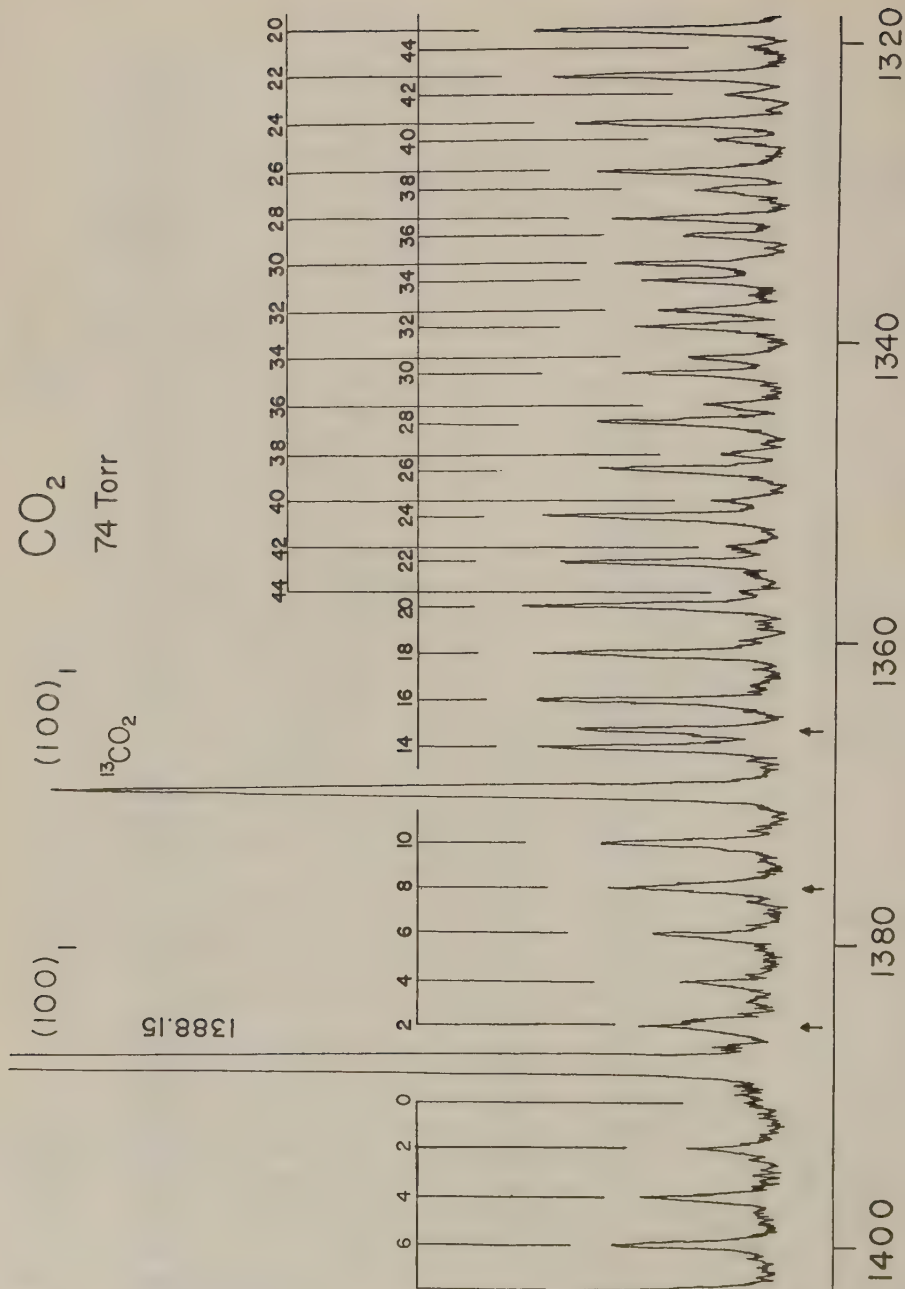


Abb. 31: Fortsetzung

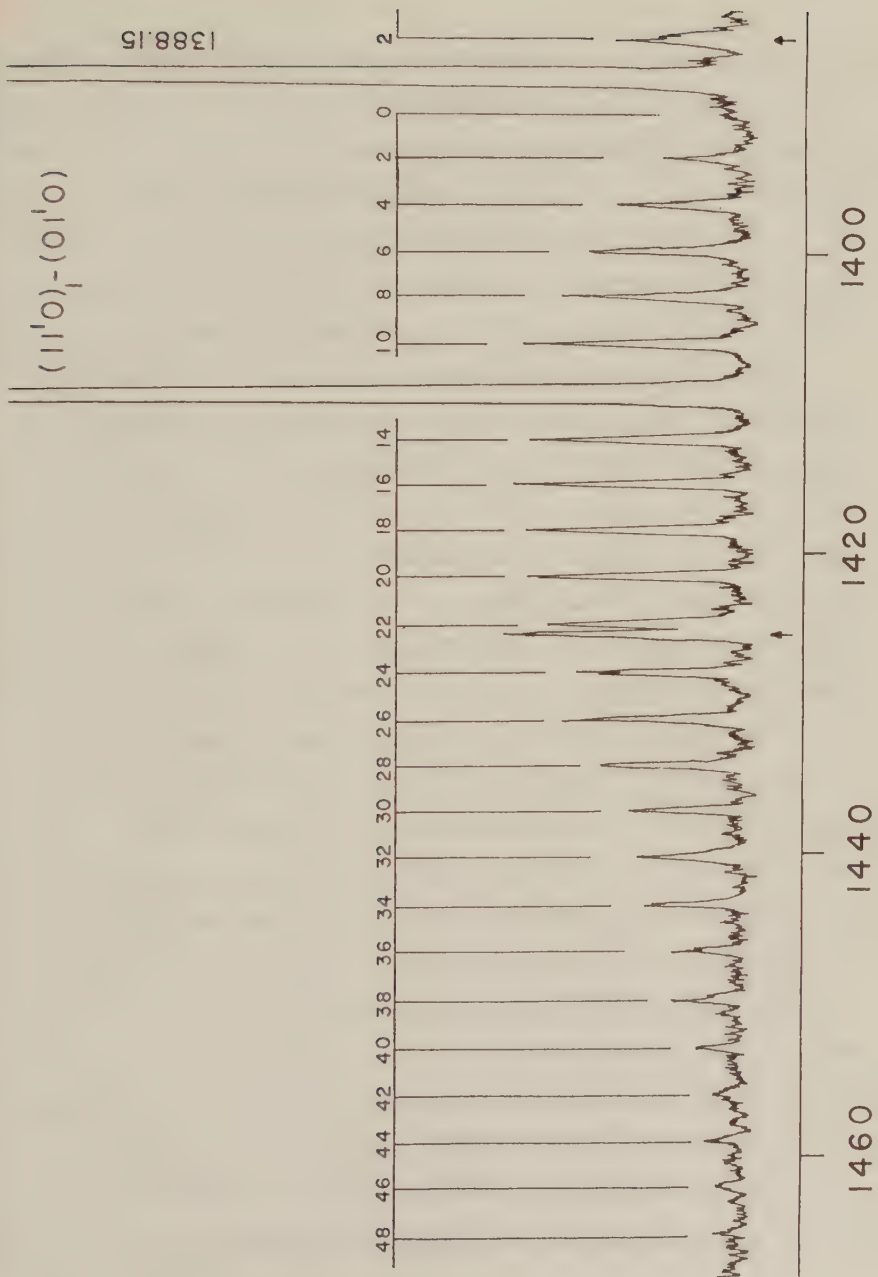


Abb. 31: Fortsetzung

Ein diese Methode zugrundeliegendes Meßverfahren wurde von KIEFER et al. /102/ vorgeschlagen und stellt eine Kombination der direkten Registrierung des Depolarisationsgrades mit der Differenz-Ramanspektroskopie (siehe z.B. KIEFER /103/) dar.

Wird die Orientierung der Polarisationsrichtung des Streulichtanalysators beibehalten, so muß zur Aufnahme von $I_{||}$ bzw. $I_{\perp}$ die Polarisationsrichtung des Laserstrahls parallel bzw. senkrecht zur Durchlaßrichtung des Analysators gestellt werden (siehe Abschnitt 1.1.3.).

Eine in den Laserstrahl gebrachte rotierende Quarzscheibe, deren eine Hälfte aus einem optisch aktiven $\lambda/2$ -Plättchen besteht, dreht die Polarisationsrichtung des Erregerlichts um jeweils 90° , so daß das in den Monochromator gelangende Streulicht abwechselnd einmal den polarisierten und depolarisierten Anteil $I_{||} \sim 45 a'^2 + 4 \gamma'^2$ und einmal nur den depolarisierten Anteil $I_{\perp} \sim 3 \gamma'^2$ der Ramanstrahlung enthält. Mit einem Zwei-Kanal-Photonenzähler (Fa. Photonic Mod. PC07A), dessen Kanal-Ansteuerung mit der Änderung der Polarisationsrichtung des Laserstrahls synchronisiert ist, ist es möglich, die Anteile $I_{||}$ und $I_{\perp}$, ebenso wie die Differenz $I_{||} - (4/3) \cdot I_{\perp}$, die proportional zu a'^2 ist, zu registrieren.

Ein Abgleich der beiden Kanäle des Photonenzählers erfolgte mit der Anisotropiestreuung einer reinen Rotationslinie z. B. von N_2 und mit der Spurstreuung der ν_1 -Bande von Methan. Die Polarisation des Laserstrahls wurde mit einem

Glan-Thompson-Prisma verbessert. Außerdem mußte zur Steigerung der Polarisationsstiefe die Divergenz des erfaßten Streulichts mit einer Blende verringert werden. Die daraus resultierende geringe Signalintensität machte es notwendig, zur Registrierung der Spurstreuung von CO_2 die Spaltbreite zu vergrößern.

Abb. 32 oben zeigt den mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} aufgenommenen isotropen Anteil der Raman-Streustrahlung von natürlichem CO_2 im Bereich der Fermi-Resonanz, während in Abb. 32 Mitte und unten die gleichzeitig registrierten Streuanteile $I_{\parallel}$ und $I_{\perp}$ abgebildet sind.

Die in Abb. 31 von Schwingungsrotationslinien überdeckten bzw. nicht aufgelösten Linien bei $1248,2 \text{ cm}^{-1}$, $1282,8 \text{ cm}^{-1}$, $1376,2 \text{ cm}^{-1}$ und $1385,4 \text{ cm}^{-1}$ erscheinen in dem Spektrum in Abb. 32, das nur den isotropen Anteil der Streustrahlung enthält, und können somit ebenso wie die anderen Linien in diesem Spurstreuungsspektrum als Q-Zweig identifiziert werden.

Die Lage der Q-Zweige wurde relativ zu den benachbarten Schwingungsrotationslinien der Σ -Diade bestimmt. Die Linienlagen konnten aus dem Spektrum in Abb. 31 mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$ und aus dem Spurstreuungsspektrum in Abb. 32 infolge der geringeren Auflösung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,15 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt werden. Die Wellenzahl der Rotationslinien wurde mit den von DUPRE-MAQUAIRE et al. /110/ für die $(10^0 0)_{\text{I}}$ - und $(10^0 0)_{\text{II}}$ -Niveaus angegebenen Rotations- und Zentrifugaldehnungskonstanten berechnet.

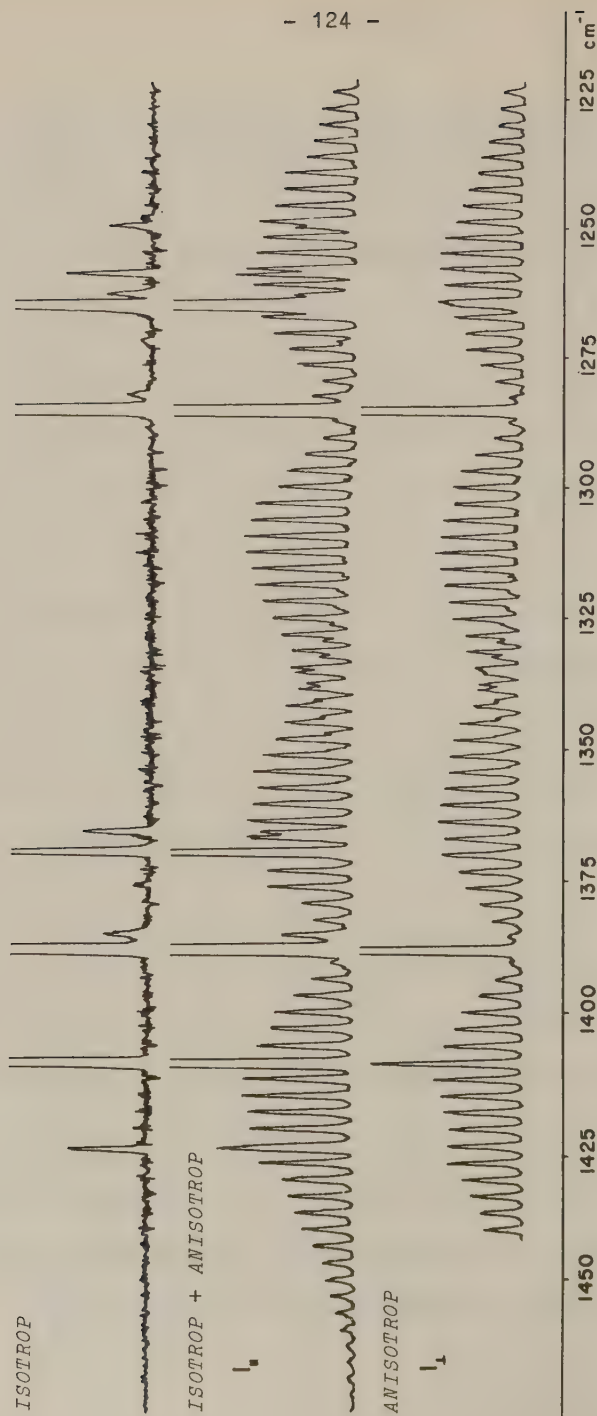


Abb. 32: Ramanspektrum von natürlichem CO₂ im Bereich der Fermi-Resonanz. Isotroper und anisotroper Anteil der Streustrahlung

In Tab. 11 sind die Wellenzahlen aller im Bereich der Fermi-Resonanz von natürlichem CO_2 beobachteten Q-Zweige zusammen mit einer von FINSTERHÖLZL und SRINIVASAN /111/ durchgeführten Zuordnung der erstmals registrierten Linien angegeben. Die Zuordnung und die berechneten Linienlagen wurden dabei für $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ und $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ aus der Differenz der bei CIHLA und CHEDIN /107/ angegebenen Energieniveaus ermittelt, während die Q-Zweige der Σ -Diade von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, das zu 0,4 % in natürlichem CO_2 vorkommt, mit den bei JOBARD und CHEDIN /101/ angegebenen Molekülkonstanten berechnet wurden. Die beobachteten Linienlagen sind mit den berechneten in guter Übereinstimmung, jedoch sei erwähnt, daß die Zuordnung der bei $1272,29\text{ cm}^{-1}$ und $1376,23\text{ cm}^{-1}$ beobachteten polarisierten Linien noch nicht geklärt ist. Das Energieniveauschema in Abb. 33 zeigt die im Bereich der Fermi-Resonanz von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ beobachteten Ramanübergänge.

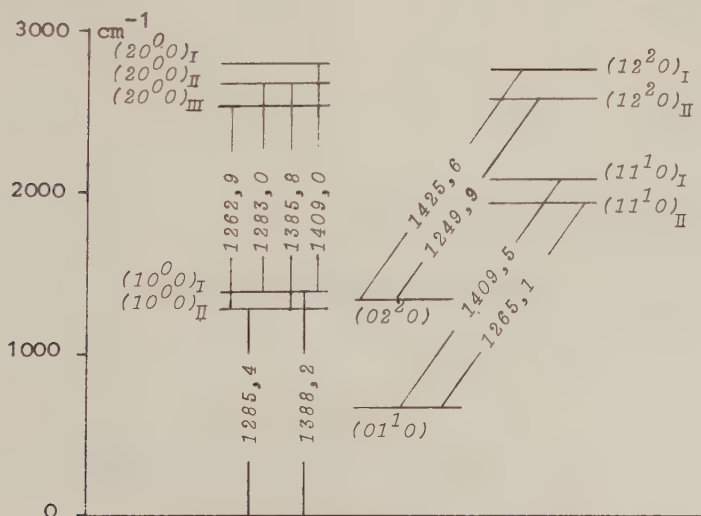


Abb. 33: Beobachtete Ramanübergänge im Bereich der Fermi-Resonanz von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$

Tab. 11: Beobachtete Q-Zweige im Bereich der Fermi-Resonanz von natürlichem CO₂.

Beob. cm ⁻¹	Ber. cm ⁻¹	Z u o r d n u n g		
		¹² C ¹⁶ O ₂	¹³ C ¹⁶ O ₂	C ¹⁶ O ¹⁸ O
1248,23 ⁺	1248,2	(11 ¹ 0) _{II} -(01 ¹ 0)		
1250,04	1249,91	(12 ² 0) _{II} -(02 ² 0)		
1259,40	1259,42	(10 ⁰ 0) _{II}		
1263,26	1262,87	(20 ⁰ 0) _{III} -(10 ⁰ 0) _{II}		
1265,11 {	1265,08	(11 ¹ 0) _{II} -(01 ¹ 0)		
	1265,82	(10 ⁰ 0) _{II}		
1272,29				
1282,79 ⁺	1283,03	(20 ⁰ 0) _{II} -(10 ⁰ 0) _I		
1285,42	1285,41	(10 ⁰ 0) _{II}		
1365,88	1365,84	(10 ⁰ 0) _I		
1370,08	1370,05	(10 ⁰ 0) _I		
1376,23 ⁺				
1385,40 ⁺	1385,81	(20 ⁰ 0) _{II} -(10 ⁰ 0) _{II}		
1388,20	1388,19	(10 ⁰ 0) _I		
1409,50 {	1408,96	(20 ⁰ 0) _I -(10 ⁰ 0) _I		
	1409,48	(11 ¹ 0) _I -(01 ¹ 0)		
1425,54	1425,60	(12 ² 0) _I -(02 ² 0)		

⁺ Wellenzahl wurde aus Spurstreuungsspektren bestimmt

Die für die Q-Zweige von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ getroffene Zuordnung wurde am Beispiel des $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ -Isotopes überprüft und konnte bestätigt werden. Das im Bereich der Fermi-Resonanz von C^{18}O_2 (+) mit einer Auflösung von $0,5\text{ cm}^{-1}$ aufgenommene Ramanspektrum zeigt Abb. 34. Aus der in Abb. 34 oben wiedergegebenen Registrierung der reinen Spurstreuung können die nicht zu den O- und S-Zweigen der Σ -Diade von $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ gehörenden Linien als Q-Zweige identifiziert werden. Neben den starken Q-Zweigen der Σ -Diade von $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ bei $1230,3\text{ cm}^{-1}$ und $1347,08\text{ cm}^{-1}$ sind von $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, das zu etwa 1,1 % in C^{18}O_2 vorhanden ist, die Q-Zweige der Σ -Diade bei $1220,44\text{ cm}^{-1}$ und $1347,09\text{ cm}^{-1}$ und die heißen Banden $(11^1\text{O})_{\text{II}} - (01^1\text{O})$ und $(11^1\text{O})_{\text{I}} - (01^1\text{O})$ bei $1201,3\text{ cm}^{-1}$ und $1338,8\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Ebenso wie im Ramanspektrum von natürlichem CO_2 treten auch hier die Q-Zweige der Σ -Diade des $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Isotopes entsprechend seines geringen Vorkommens nur schwach auf. Die übrigen im Spektrum erscheinenden polarisierten Linien sind Q-Zweige heißer Banden von $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, die zu den gleichen bei C^{16}O_2 beobachteten Übergängen gehören.

Die Lage der im C^{18}O_2 -Spektrum beobachteten Q-Zweige wurde relativ zu den Schwingungsrotationslinien der Σ -Diade von $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ bestimmt. Die experimentelle Bestimmung der Rotationskonstanten der Σ -Diade von $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ mit Hilfe der Rotationslinien von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ aus einem Spektrum eines

+ Reinheitsgrad > 99,8 Atom % ^{18}O , < 0,01 Atom % ^{17}O .

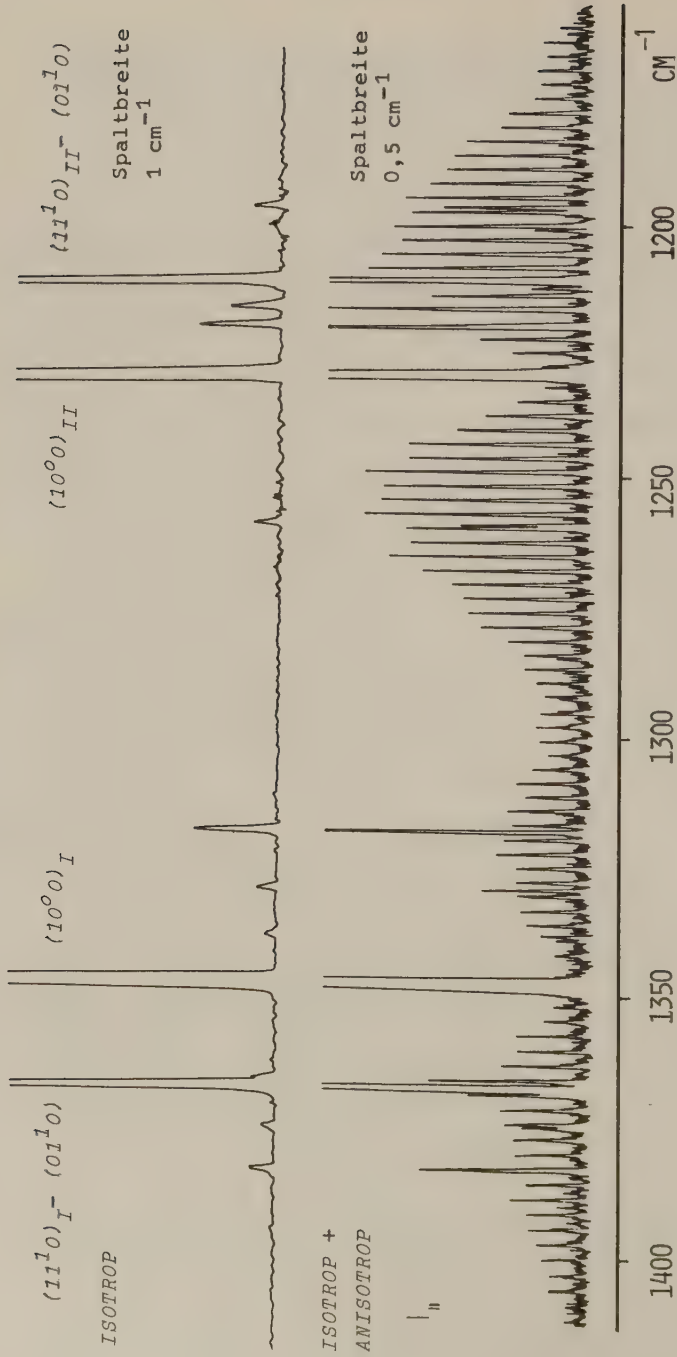


Abb. 34: Ramanpektrum von C^{18}O_2 im Bereich der Fermi-Resonanz

Tab. 12: Beobachtete Q-Zweige im Bereich der Fermi-Resonanz von $C^{18}O_2$ (angereichert).

Beob. cm ⁻¹	Ber. cm ⁻¹	Z u o r d n u n g		
		$^{12}C^{18}O_2$	$^{13}C^{18}O_2$	$C^{16}O^{18}O$
1196,66	1196,68	(12 ² 0) _{II} -(02 ² 0)		
1201,25	1201,28		(11 ¹ 0) _{II} -(01 ¹ 0)	
1211,29	1211,3	(11 ¹ 0) _{II} -(01 ¹ 0)		
1212,78	1213,02	(20 ⁰ 0) _{II} -(10 ⁰ 0) _I		
1216,93	1216,64	(20 ⁰ 0) _{III} -(10 ⁰ 0) _{II}		
1220,43	1220,44		(10 ⁰ 0) _{II}	
1229,93	1230,33	(10 ⁰ 0) _{II}		
1259,37	1259,42			(10 ⁰ 0) _{II}
1318,78	1318,73		(10 ⁰ 0) _I	
1329,93	1329,78	(20 ⁰ 0) _{II} -(10 ⁰ 0) _{II}		
1338,76	1338,84		(11 ¹ 0) _I -(01 ¹ 0)	
1347,10	1347,09	(10 ⁰ 0) _I		
1365,92	1365,84			(10 ⁰ 0) _I
1367,39	1367,19	(11 ¹ 0) _I -(01 ¹ 0)		
1374,94	1374,88	(20 ⁰ 0) _I -(10 ⁰ 0) _I		
1382,94	1383,03	(12 ² 0) _I -(02 ² 0)		

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ - $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ - Gemisches konnte nicht mit der erforderlichen Genauigkeit durchgeführt werden, da sich die Rotationslinien der verschiedenen Isotope zum Teil überlagern. Die zur Berechnung der Wellenzahl der Rotationslinien verwendeten Rotationskonstanten $B(10^00)_\text{I}$ und $B(10^00)_\text{II}$ wurden deshalb aus dem von OBERLY et al. /112/ aus IR-Messungen erhaltenen Wert für $\alpha_3 = B(00^01) - B(00^00)$ und aus den in /113/ angegebenen Rotationskonstanten $B(10^01)_{\text{I,II}} = B(10^00)_{\text{I,II}} + \alpha_3$ ermittelt. Die Zentrifugaldehnungskonstanten $D(10^00)_{\text{I,II}}$ wurden entsprechend berechnet.

In Tab. 12 sind die Wellenzahlen der im Ramanspektrum von C^{18}O_2 im Bereich der Fermi-Resonanz beobachteten Q-Zweige angegeben und den von FINSTERHÖLZL und SRINIVASAN /111/ berechneten Linienlagen gegenübergestellt. Die Berechnung der Linienlagen erfolgte mit den bei JOBARD et al. /101/ angegebenen Molekülkonstanten. Die gute Übereinstimmung mit den aus den Ramanspektren erhaltenen Werten bestätigt die für die erstmals beobachteten heißen Banden getroffene Zuordnung.

4.4. Die heiße Bande $v = 1 \rightarrow 2$ von Sauerstoff

Die Besetzungswahrscheinlichkeit des ersten angeregten Schwingungszustandes von O_2 beträgt bei Raumtemperatur ca. 0,5 %. Die zum Übergang $v = 1$ nach $v = 2$ gehörende

heiße Bande ist demnach nur mit sehr geringer Intensität zu erwarten. Zusätzlich überdecken Rotationslinien der Fundamentalschwingung den Q-Zweig und einige Rotationslinien der heißen Bande, so daß diese bis jetzt nicht beobachtet werden konnte (siehe z.B. RICH et al. /105/). Mit der in Abschnitt 4.3. beschriebenen Methode zur Trennung des isotropen und des anisotropen Anteils der Ramanstrahlung konnte jedoch eine Registrierung des von dem depolarisierten Rotationslinientriplett O(5) der Fundamentalschwingung überlagerten Q-Zweiges der heißen Bande durchgeführt werden.

Abb. 35 untere Hälfte zeigt die Spurstreuung der Q-Zweige der Fundamentalschwingung bei 1556 cm^{-1} und der heißen Bande bei $1532,7 \text{ cm}^{-1}$, während der gleichzeitig aufgenommene anisotrope Anteil der Streustrahlung in Abb. 35 obere Hälfte dargestellt ist. Die Messungen wurden mit der $514,5 \text{ nm}$ -Laserlinie mit 6 W Ausgangsleistung bei einer Spaltbreite von 1 cm^{-1} durchgeführt. Die Eichung der Wellenzahlskala erfolgte mit den Rotationslinien $N = 3$ und $N = 5$ des O-Zweiges der Fundamentalschwingung im anisotropen Spektrum.

Aus der Wellenzahldifferenz der Q-Zweige des Grundtones und der heißen Bande läßt sich die Anharmonizitätskonstante des Sauerstoffmoleküls ermitteln. Da diese Methode nur eine Bestimmung in erster Näherung erlaubt, wurde darauf verzichtet und statt dessen mit den von BABCOCK und HERZBERG /106/ angegebenen Anharmonizitätskonstanten

$\omega_e x_e = 12,073 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e y_e = 0,0546 \text{ cm}^{-1}$ und
 $\omega_e z_e = -0,00143 \text{ cm}^{-1}$ die Linienlage der heißen Bande
 berechnet. Aus den Energieniveaus der Schwingungszustände

$$G(v) = \omega_e (v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e (v + \frac{1}{2})^3 + \omega_e z_e (v + \frac{1}{2})^4 + \dots \quad (29)$$

ergibt sich mit $\omega_e = 1580,3613 \text{ cm}^{-1}$ für den Bandenur-
 sprung des Übergangs $v = 1 \rightarrow 2$ der Wert $\Delta G_{3/2} = 1532,689 \text{ cm}^{-1}$.
 Eine mit diesen Werten von ALTMANN /114/ durchgeführte
 Computersimulation des Spektrums ist in Abb. 35 dem experi-
 mentell erhaltenen gegenübergestellt. Die gute Überein-
 stimmung des berechneten mit dem beobachteten Spektrum
 bestätigt die von BABCOCK und HERZBERG aus UV-Messungen
 erhaltenen Anharmonizitätskonstanten. Die Abweichung von
 $0,38 \text{ cm}^{-1}$ zwischen der beobachteten und der berechneten
 Lage des Q-Zweiges der heißen Bande liegt innerhalb des
 Meßfehlers. Werden die höheren Terme der Anharmonizitäts-
 konstanten vernachlässigt, verschiebt sich der Q-Zweig
 der heißen Bande zu niedrigeren Wellenzahlen, so daß die
 Abweichung gegenüber dem experimentellen Spektrum ver-
 größert wird.

O₂

- 133 -

exp.

calc.

1560

1550

1540

1530

cm⁻¹

exp.

calc.

1560

1550

1540

1530

cm⁻¹

Abb. 35: Ramanspektrum von O₂ im Bereich der Grundschiwingung

5. Analyse der Rotationsstruktur der ν_4 -Bande von Methan

Das Methanmolekül ist ein Kugelkreisel der kubischen Punktgruppe T_d . Auf Grund dieser Symmetrieeigenschaft ist ein reines Rotationsspektrum nicht erlaubt. Tatsächlich jedoch bewirkt die Molekülrotation eine Zentrifugaldehnung des Moleküls und somit eine Polarisierbarkeitsanisotropie, die Anlaß zu Rotations-Ramanübergängen gibt. Die Intensitäten dieser Übergänge sind von WATSON /78/, FOX /79/ und RAO /80/ berechnet worden, konnten experimentell jedoch nicht nachgewiesen werden. Lediglich in IR-Absorption konnte von ROSENBERG et al. /81/ ein reines Rotationsspektrum beobachtet werden.

Die vier Fundamentalschwingungen von Methan sind alle Raman-aktiv. Die totalsymmetrische ν_1 -Schwingung ist vollständig polarisiert und besteht bei Vernachlässigung des Zentrifugaldehnungseffekts nur aus einem Q-Zweig bei $2916,7 \text{ cm}^{-1}$. Die Rotationsstruktur der zweifach entarteten ν_2 -Bande wurde von CHAMPION et al. /82/ mit einer effektiven Spektrographenauflösung von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ registriert und analysiert /83/. Die ν_3 - und die ν_4 -Schwingungen sind dreifach entartet und haben ihren Bandenursprung bei $3018,9$ bzw. bei $1305,9 \text{ cm}^{-1}$. Die Rotationsstruktur der ν_3 -Bande wurde von HERRANZ und STOICHEFF /84/ mit einer Auflösung von $0,4 \text{ cm}^{-1}$ untersucht, während die ν_4 -Bande infolge ihrer geringen Intensität bisher nur in flüssiger Phase registriert werden konnte.

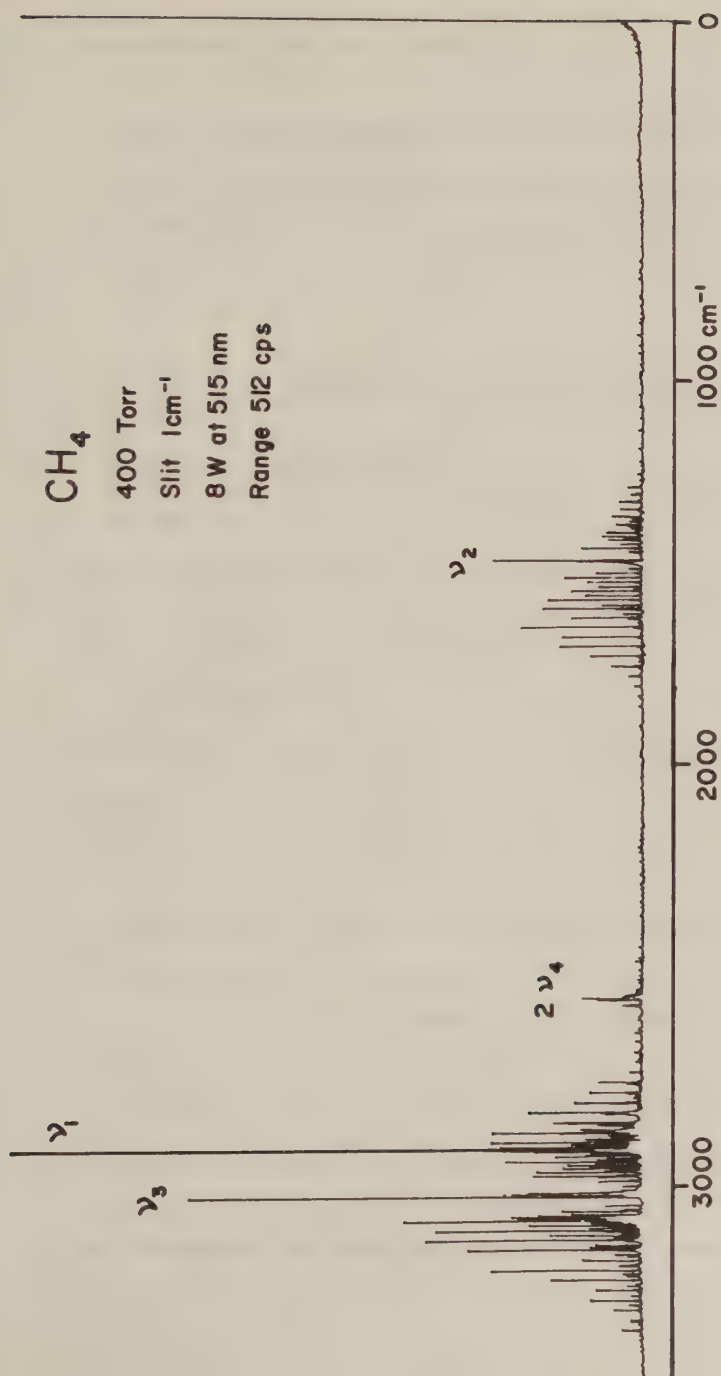


Abb. 36: Ramanspektrum von CH_4 nach /117/

Abb. 36 zeigt ein Übersichtsspektrum von CH_4 , aufgenommen mit 514,5 nm-Erregung.

IR-aktiv sind nur die ν_3 - und die ν_4 -Schwingung. Jedoch ist wegen starker Coriolis-Wechselwirkungen mit der benachbarten ν_4 -Schwingung auch die IR-inaktive ν_2 -Schwingung im IR beobachtbar.

5.1. Energieniveaus und Linienintensitäten

Bei der dreifach entarteten ν_4 -Schwingung der Rasse F_2 tritt wie bei der ν_3 -Schwingung als Folge von Corioliskräften eine Wechselwirkung der Schwingungskomponenten und damit eine Aufhebung der Schwingungsentartung auf, da das Produkt der Rassen der wechselwirkenden Schwingungen eine Rasse ergibt, die die der Rotation enthält /85/. Der Schwingungsdrehimpuls L mit der Quantenzahl l koppelt mit dem Rotationsdrehimpuls R zum Gesamtdrehimpuls P mit der Quantenzahl J , wobei die Rotationsquantenzahl R gegeben ist durch $J-1 \leq R \leq J+1$. Für die Rotationsniveaus der ν_3 - und der ν_4 -Grundschiwingung ist $l=1$, für die Niveaus des Grundzustands ist $l=0$. Die Aufhebung der Schwingungsentartung als Folge der Corioliswechselwirkungen führt zu einer dreifachen Aufspaltung der Rotationsniveaus. Diese durch die Rotationsquantenzahl $R=J-1, J, J+1$ charakterisierten Rotationsterme $F^{(-)}, F^{(0)}, F^{(+)}$ spalten in höherer Ordnung bei Berücksichtigung der durch die Schwingungsrotationenwechselwirkungen hervorgerufenen Zentrifugaldehnung

in weitere, zu den Rassen A, E und F gehörende Rotations-
 unterniveaus auf. Für die Eigenwerte der Rotationsenergie
 ergibt die Störungsrechnung, wie sie von HERRANZ et al. /84/
 /87/ und HECHT /86/ in 2. Ordnung durchgeführt wurde,

$$F_4^+(J, \tau) = (B_1 - B_4) \cdot J(J+1) + (2B_e \xi_4 + 1,5B_4) \cdot J - D_1^J \cdot J^2(J+1)^2 \\ + \left[\delta_4 - (2J^2 - 5J + 3)(D^{J\tau} + d^{J\tau}) \right] \frac{S_{J+1, \tau}}{2J^2 + 3J + 1} \quad , \quad (30)$$

$$F_4^0(J, \tau) = (B_1 + 2B_4) \cdot J(J+1) - (2B_e \xi_4 + 1,5B_4) - D_1^J \cdot J^2(J+1)^2 \\ - \left[(\delta_4 - 30d^{J\tau}) + (J^2 + J - 10)(D^{J\tau} - 2d^{J\tau}) \right] \frac{S_{J, \tau}}{J^2 + J} \quad (31)$$

und

$$F_4^-(J, \tau) = (B_1 - B_4) \cdot J(J+1) - (2B_e \xi_4 + 1,5B_4) \cdot (J+1) \\ - D_1^J \cdot J^2(J+1)^2 + \left[\delta_4 - (2J^2 + 9J + 10)(D^{J\tau} + d^{J\tau}) \right] \frac{S_{J-1, \tau}}{2J^2 + J} \quad . \quad (32)$$

Die Rotationsniveaus des Grundzustandes sind infolge der
 Zentrifugaldehnung ebenfalls in Unterniveaus aufgespalten,
 für die gilt:

$$F_0(J, \tau) = B_0 J \cdot (J+1) - D_0^J J^2(J+1)^2 - D^{J\tau} S_{J, \tau} \quad (33)$$

B_0 , B_e , $B_1 = B_0 - \alpha_4$ sind die Rotationskonstanten des Grund-
 zustandes, des Gleichgewichtszustandes bzw. des angeregten
 Zustandes $v_4=1$, α_4 ist die Schwingungs-Rotations-Wechselwir-
 kungskonstante und ξ_4 die Corioliskopplungskonstante für $v_4=1$,
 D_0^J und D_1^J sind die Zentrifugaldehnungskonstanten des Grund-
 bzw. des angeregten Zustands. δ_4 , B_4 , $D_0^{J\tau}$ und $D_1^{J\tau}$ sind Kon-
 stanten höherer Ordnung, während $S_{J, \tau} = (J, \tau / S, J, \tau)$ die J, τ -ten
 Elemente der diagonalisierten Matrix des Gesamtdrehimpuls-
 operators sind, deren Berechnungen von HERRANZ /87/ bis

$J = 16$ und von MORET-BAILLY et al. /88/ bis $J = 21$ durchgeführt sind. Der Index τ steht als Abkürzung für die Rassen A, E, F und kennzeichnet die den einzelnen Rotationsniveaus zugeordneten Unterniveaus nach ihrer Rasse, wobei Unterniveaus gleicher Rasse durch eine vorangestellte Zahl unterschieden werden. Jedes $F^+(J, \tau)-$, $F^0(J, \tau)-$, $F^-(J, \tau)-$ Niveau bzw. jedes Grundniveau ist in $2J+3$, $2J+1$, $2J-1$ bzw. $2J+1$ Unterniveaus aufgespalten. Die Auswahlregeln lassen für $\Delta J = 0, \pm 2$ mit $J + J' \geq 2$ Übergänge zwischen den Rotationsniveaus der Rassen $A_1 \leftrightarrow A_1$, $A_2 \leftrightarrow A_2$, $E \leftrightarrow E$, $F_1 \leftrightarrow F_1$, $F_2 \leftrightarrow F_2$ und für $\Delta J = \pm 1$ mit $J+J' \leq 2$ Übergänge zwischen Energieniveaus der Rassen $A_1 \leftrightarrow A_2$, $E \leftrightarrow E$ und $F_1 \leftrightarrow F_2$ zu. Aufgrund dieser Auswahlregeln sind für die ν_4 -Bande 5 Zweige, die sich jeweils in 3 Unterzweige aufgliedern, zu erwarten. In Abb. 37 sind die infolge der Schwingungsrotationswechselwirkung hervorgerufenen Aufspaltungen für das Rotationsniveau $J = 5$ des angeregten Zustandes $\nu_4 = 1$ und für das Rotationsniveau des Grundzustandes $J = 7$ schematisch dargestellt. Weiterhin sind die möglichen Ramanübergänge eingezeichnet.

Die relativen Intensitäten der Ramanlinien der 15 Zweige der ν_4 -Bande lassen sich aus den Übergangsmatrixelementen β_{ℓ}^2 , die bei HERRANZ et al. /84/ angegeben sind, bestimmen:

$$I \sim (2J+1) g_{\tau} \cdot e^{-hcF_0(J, \tau)/kT} \cdot \beta_{\ell}^2 \quad (34)$$

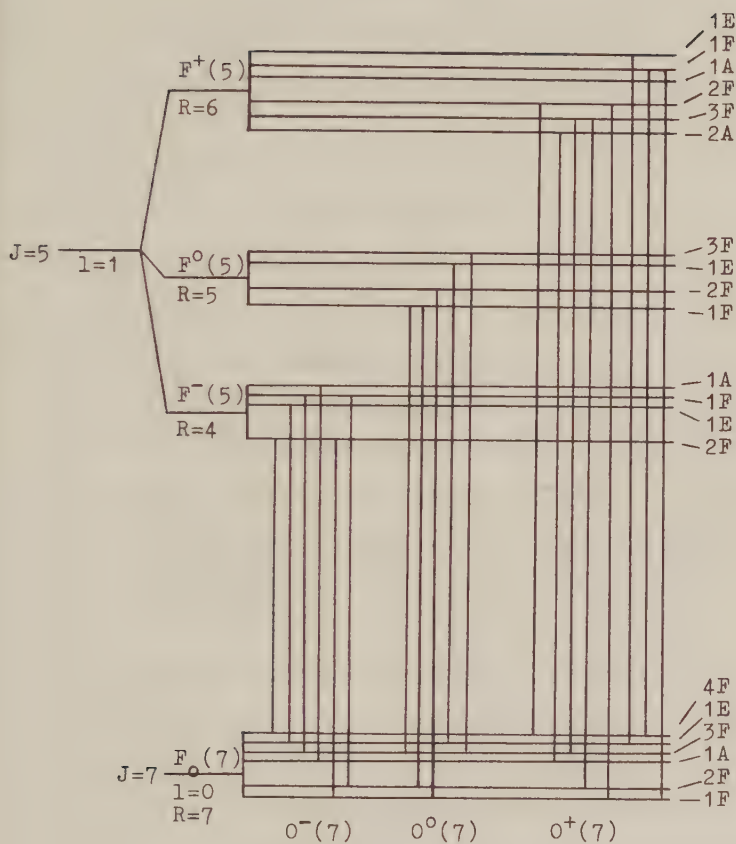


Abb. 37: Aufspaltung der Rotationsniveaus des dreifach entarteten Zustandes $v_4=1$ und des Grundzustandes von Methan

Das statistische Gewicht des Kernspins und der Rotationsniveaus der Rassen A, E, F ergibt sich zu $g_T = 5, 2, 3$. Für die relativen Intensitäten der einzelnen Zweige läßt sich aus Gl. (34) für große J folgendes Verhältnis ermitteln:

$$O^- : O^0 : O^+ = S^+ : S^0 : S^- = 15 : 5 : 1$$

$$P^- : P^0 : P^+ = R^+ : R^0 : R^- = 10 : 8 : 3$$

$$Q^- : Q^0 : Q^+ = 6 : 9 : 6$$

Danach haben die Linien des O^- - und des S^+ -Zweiges sowie des P^- - und des R^+ -Zweiges dominierende Intensität. Die zur Bestimmung der ν_4 -Schwingungsrotationsniveaus verwendeten Molekülkonstanten sind HUSSON et al. /89/ und SUSSKIND /90/ entnommen. Diese Autoren analysierten in einer Störungsrechnung 4. Ordnung ein von BOTINEAU /91/ mit einer Auflösung von $0,04 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommenes IR-Absorptionsspektrum der ν_4 -Bande.

Die Energieniveaus des Grundzustandes wurden mit den in /89/ angegebenen Molekülkonstanten nach Gl.(33) ermittelt. Die relativen Linienintensitäten wurden nach der Theorie für eine dreifach entartete Schwingung nach Gl.(34) berechnet und sind mit den sich aus den Gln.(30 bis 33) ergebenden Linienlagen in Tab.14 zusammengestellt. Das nach dieser Theorie zu erwartende Spektrum ist in einer von BERGER /92/ durchgeführten Computersimulation in Abb.38 oben wiedergegeben.

5.2. Analyse und Diskussion des Spektrums

Abb. 38 zeigt das Ramanspektrum der ν_4 -Bande von Methan im Bereich von $900 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ mit einer effektiven Auflösung von 1 cm^{-1} . Gemessen wurde mit der $514,5 \text{ nm}$ -Linie bei einer Leistung von 6 W unter Verwendung der in 1.1.2. beschriebenen Vielfachreflexionsanordnung. Die Registrierung erfolgte mit einem Gittervorschub von $0,5 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$. Das verwendete Methan hatte einen Reinheitsgrad von $99,9995 \text{ Vol } \%$; die Verunreinigungen waren kleiner als 2 Vpm pro Fremdgas (Hersteller Fa. Messer Griesheim, Kornwestheim). Der CH_4 -Druck in der Probenküvette betrug 650 Torr . Da die Registrierdauer der ν_4 -Bande bei 21 h lag, wurde ein Intensitätsabfall infolge Dejustierung und Absinken der Laserleistung dadurch berücksichtigt, daß zu Beginn und am Ende des Spektrums die ν_1 -Bande als Intensitätsnormal registriert wurde. Weiterhin wurde die Bande auch in kleinen sich überlappenden Bereichen mit jeweiliger Intensitätsüberprüfung vermessen.

Die Bestimmung der Linienlagen erfolgte durch eine zusätzliche, gleichzeitige Registrierung der Spektrallinien einer Argon-Gasentladungslampe sowie der Ramanlinien der Fermiresonanz von CO_2 . Die Linienlagen konnten mit einer Genauigkeit von etwa $0,5 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden.

Wegen der geringen Intensität der Ramanlinien der ν_4 -Bande von maximal $30 \text{ Photoelektronen pro Sekunde}$ bei einer Spaltbreite von 1 cm^{-1} - die Maximalintensität der

ν_1 -Bande beträgt vergleichsweise bei dieser Spaltbreite 10^6 Photoelektronen pro Sekunde - erschien eine Verringerung der Spaltbreite unter $0,6 \text{ cm}^{-1}$ nicht sinnvoll, da, wie Aufnahmen mit dieser Spaltbreite zeigen, das Signalrauschverhältnis zu schlecht ist, um einen Gewinn an Auflösung bei schwächeren Schwingungsrotationslinien erkennen zu lassen.

Neben den verschiedenen Zweigen der ν_4 -Bande liegen in dem in Abb. 38 gezeigten Bereich auch die Q-, O- und P-Zweige der ν_2 -Bande, deren Linien gegenüber denen der ν_4 -Bande durch größere Intensität ausgezeichnet sind. Der Intensitätsunterschied der jeweils stärksten Linien beträgt etwa einen Faktor 55.

Die Zuordnung der beobachteten Linien zur ν_4 -Bande von CH_4 erfolgte durch Vergleich mit den berechneten Linienlagen und den berechneten relativen Intensitäten. Die Ergebnisse sind zusammen mit den gemessenen Linienlagen in Tab. 13 wiedergegeben. Die Linienlagen und relativen Intensitäten der Linien der ν_2 -Bande wurden den Berechnungen von CHAMPION /83/ entnommen.

Die Auflösung von 1 cm^{-1} des in Abb. 38 wiedergegebenen Spektrums reicht jedoch nicht aus, um die Struktur der Rotationsschwingungslinien vollständig erkennen zu können. Die Wellenzahlen der beobachteten Ramanlinien stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit gut mit den berechneten Linienlagen überein. Eine Ausnahme bilden die $S^+(7)$ - und $S^0(10)$ -Linien, bei denen Abweichungen gegenüber den

berechneten Wellenzahlen von etwa 1 cm^{-1} auftra-
ten.

Der niederfrequente Teil der ν_4 -Bande wird im wesent-
lichen durch die O^- -Zweig-Linien, deren Maximum $J = 7$
bei 1170 cm^{-1} liegt, die P^- -Zweig- und die O^0 -Zweig-
Linien bestimmt. Im höherfrequenten Teil der Bande sind
nur wenige Linien des S^+ - und des S^0 -Zweiges zu er-
kennen, die übrigen Linien der ν_4 -Bande werden durch
die starken O^- -, O^β -, P^α - und P^β -Zweig-Schwingungs-
rotationslinien der ν_2 -Bande, deren Q-Zweig bei $1533,5 \text{ cm}^{-1}$
beginnt, überdeckt.

Ein Vergleich des gemessenen Spektrums mit dem simu-
lierten Spektrum in Abb. 38 oben zeigt, daß der Intensi-
tätsverlauf der P^- - und der O^- -Zweig-Linien im simulierten
Spektrum richtig wiedergegeben wird. Größere Abweichungen
sind jedoch bei den anderen Linien zu erkennen. Auch
stimmen die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Zweige
untereinander schlecht überein. Insbesondere der nach
der Theorie zu erwartende starke Q^0 -Zweig bei $1305,9 \text{ cm}^{-1}$
ist im experimentellen Spektrum nur andeutungsweise zu
erkennen. Als Ursache für diese Abweichungen ist eine
starke Corioliswechselwirkung der ν_4 -Bande mit der be-
nachbarten ν_2 -Bande anzusehen /93/.

Unter Berücksichtigung dieser Corioliswechselwirkung
2. Ordnung läßt sich der Intensitätsverlauf der Linien
der ν_4 -Bande nach BERGER /94/ mit einem Wechselwirkungs-
operator beschreiben, der aus einer Linearkombination

zweier die Schwingungs- und Rotationsoperatoren enthaltenden Tensoroperatoren 0. Stufe und 4. Stufe besteht:

$$C^{(0g)} + \alpha C^{(4g)}$$

wobei g die Parität der Niveaus bedeutet.

Die Beiträge der beiden Tensoroperatoren zur Intensität der ν_2 - und der ν_4 -Bande sind zwar von gleicher Größenordnung; sie haben jedoch für die ν_4 -Bande entgegengesetztes Vorzeichen, so daß die Intensität der ν_4 -Bande wesentlich geringer als die der ν_2 -Bande wird. Durch Veränderung des Parameters α läßt sich der Einfluß der Tensoroperatoren untereinander einstellen und somit die Intensitätsverteilung auf die einzelnen Zweige der ν_4 -Bande dem experimentellen Spektrum anpassen.

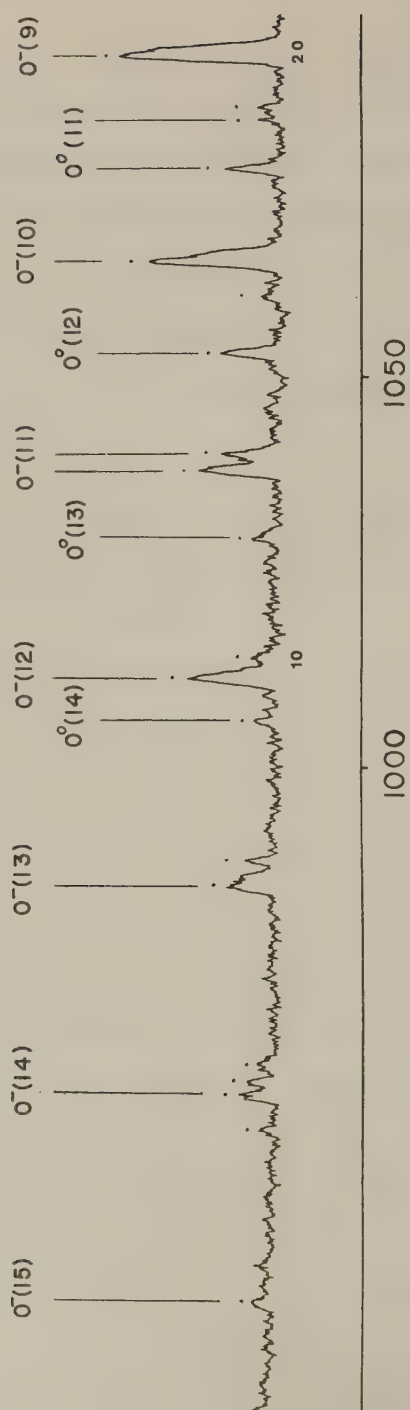
Aus dem planimetrierten Intensitätsverhältnis der $O^-(6)$ -Linien bei 1170 cm^{-1} und der $S^+(6)$ -Linien bei 1497 cm^{-1} wurde der Wert des Parameters α zu 1,37 bestimmt. Die von BERGER mit diesem Wert durchgeführte Computersimulation der ν_4 -Bande zeigt Abb. 38 Mitte. Die Berücksichtigung der Corioliswechselwirkung zwischen der ν_2 - und der ν_4 -Bande läßt die Intensität des Q^0 -Zweiges im Verhältnis zu den Intensitäten der anderen Zweige in Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum stark zurücktreten. Auch der Intensitätsverlauf des O^0 -Zweiges und des P^0 -Zweiges wird richtig wiedergegeben. Größere Abweichungen sind jedoch noch bei den Intensitätsverhältnissen der anderen Zweige gegenüber dem gemessenen Spektrum zu erkennen.

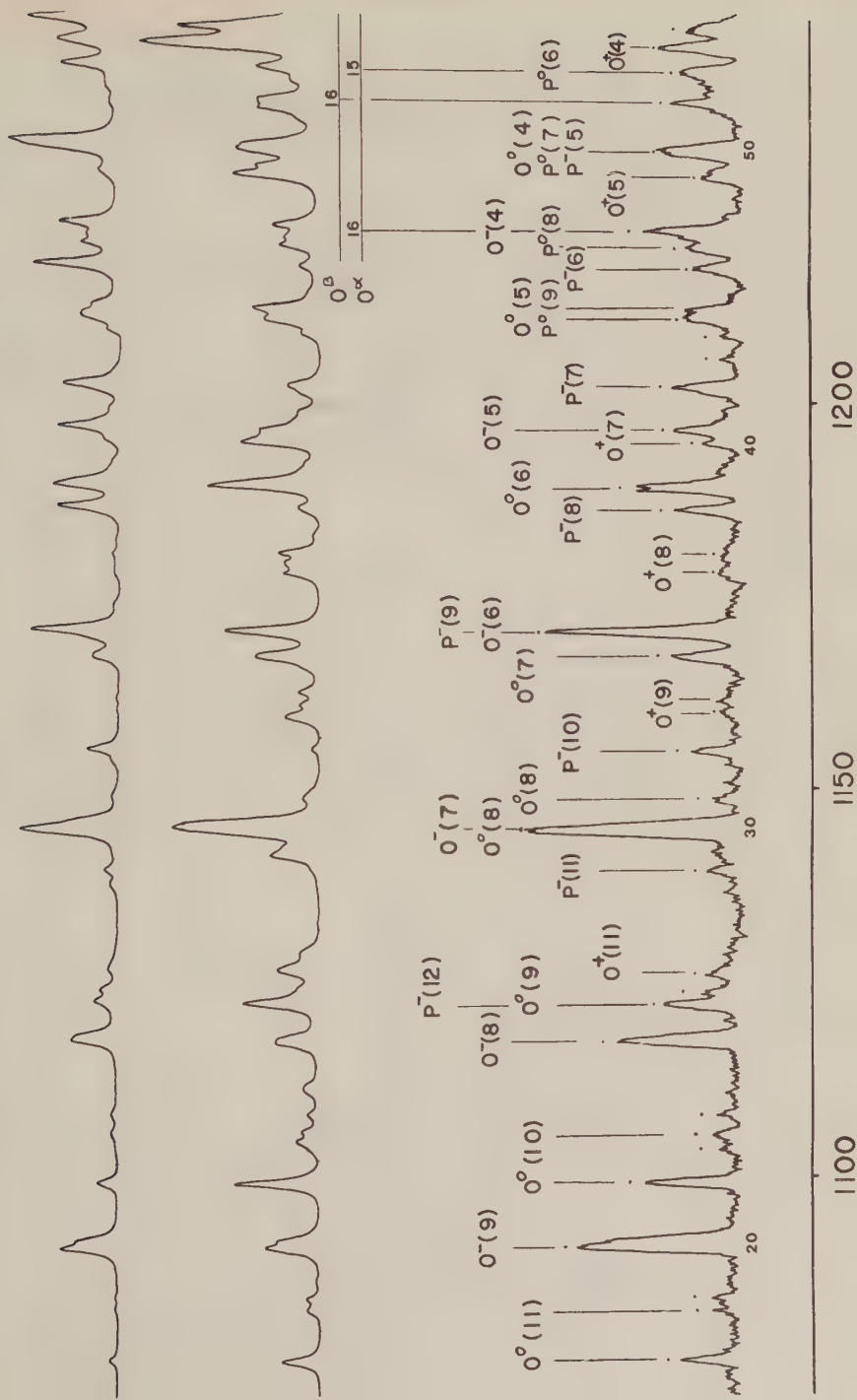
Zur genaueren Anpassung des Parameters α , d.h. zur besseren Abschätzung des Einflusses der Corioliswechselwirkung ist eine Bestimmung der Intensitäten der einzelnen Rotationsstrukturlinien erforderlich. Um eine Registrierung mit der dazu notwendigen Spektrographenauflösung von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ bei gleichem Signalrauschverhältnis zu ermöglichen, müßte die Nachweisempfindlichkeit um mindestens einen Faktor 64 gesteigert werden. Eine Verbesserung des Signalrauschverhältnisses ist bei den zur Zeit verfügbaren Lasern und Signaldetektoren nur durch Mehrfachregistrierung des Spektrums bei gleichzeitiger Aufsummierung der Daten in einem Kernspeicher möglich.

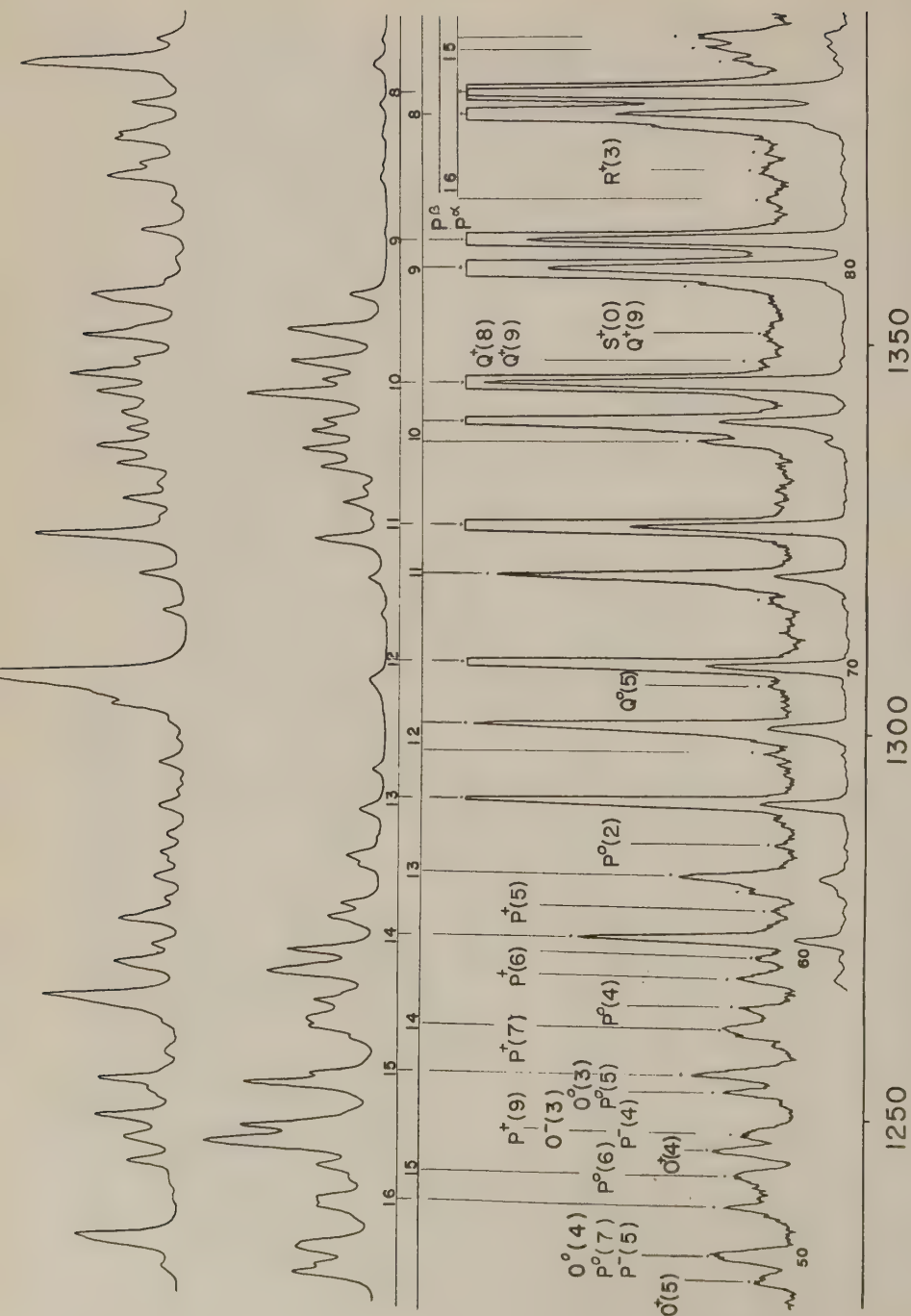
Abb. 38 : Ramanspektrum der ν_4 -Bande
von Methan

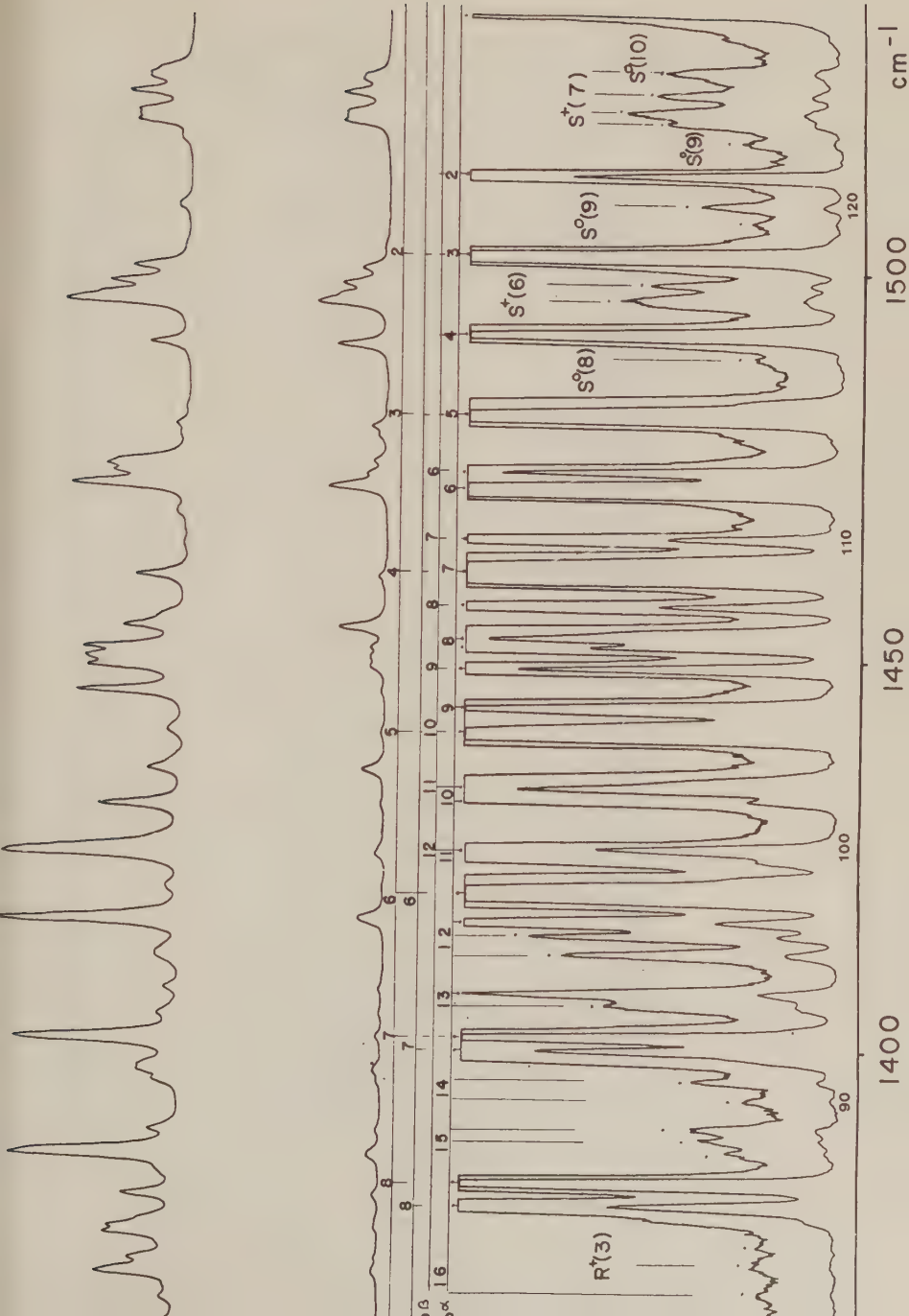


- 146 -









Tab. 13: Wellenzahl und Zuordnung der beobachteten
Ramanlinien im Bereich der ν_4 -Bande von CH_4

Linie Nr.	Wellenzahl	Zuordnung
1	930,2	0^-15
2	952,2	
3	956,5	0^-14
4	958,3	0^-14
5	960,5	0^-14
6	983,4	0^-13
7	986,7	0^-13
8	1004,9	0^014
9	1010,2	0^-12
10	1012,9	0^-12
11	1028,1	0^013
12	1036,9	0^-11
13	1039,1	0^-11
14	1052,1	0^012
15	1059,4	0^012
16	1063,7	0^010
17	1075,7	0^011
18	1082,8	0^011
19	1084,3	0^011
20	1090,2	0^-9
21	1098,7	0^010
22	1103,2	0^010
23	1104,9	0^010
24	1107,7	0^+12
25	1117,2	0^-8
26	1121,9	0^09 ; P^-12
27	1123,3	
28	1125,5	0^09 ; 0^+11
29	1138,8	P^-11
30	1144,3	0^-7 ; 0^08 ; 0^+10
31	1148,2	0^08
32	1154,6	P^-10
33	1162,7	0^+9
34	1166,8	0^07
35	1170	0^-6
36	1177,5	0^+8
37	1179,3	0^+8
38	1185,6	P^-8
39	1188,5	0^06 ; P^011
40	1194,4	0^+7
41	1196,1	0^-5 ; 0^+7
42	1201,7	P^-7 ; P^010
43	1205,3	
44	1208,4	P^09
45	1210,7	0^05 ; P^09

Tab. 13: Fortsetzung

Linien Nr.	Wellenzahl	Zuordnung
46	1217,2	$P^- 6$
47	1219,9	$P^0 8; O\beta 17$
48	1222,2	$O^- 4; P^0 8; O^\alpha 16$
49	1228,6	$O^+ 5; P^+ 11$
50	1232,1	$O^0 4; P^0 7; P^- 5$
51	1238,6	$O\beta 16$
52	1243	$P^0 6; O^\alpha 15$
53	1245,9	$O^+ 4$
54	1247,9	$O^- 3; P^- 4; P^+ 10; P^+ 9$
55	1253,7	$O^0 3; P^0 5; P^+ 8$
56	1255,7	$O\beta 15$
57	1261,7	$O^\alpha 14; P^+ 7$
58	1264,3	$P^0 4; P^- 3$
59	1268,1	$P^+ 6$
60	1270,6	$P^+ 6$
61	1273	$O\beta 14; P^0 3$
62	1277	$P^+ 5; O^\alpha 13$
63	1278,4	$O^\alpha 13$
64	1280	$O^\alpha 13; O^+ 2$
65	1285	$O^- 4; P^0 2$
66	1290,5	$O\beta 13$
67	1297,2	$O^\alpha 12$
68	1300,7	$O^\alpha 12$
69	1305,9	$Q^0 5; Q^0 6$
70	1308,45	$O\beta 12$
71	1317,5	$O^\alpha 11$
72	1320,1	$O^\alpha 11$
73	1326,5	$O\beta 11$
74	1337,5	$O^\alpha 10$
75	1339,8	$O^\alpha 10$
76	1344,7	$O\beta 10$
77	1347,9	$Q^+ 8; Q^+ 9$
78	1351,2	$Q^+ 9; Q^+ 10; S^+ 0$
79	1357,7	$O^\alpha 9$
80	1359,8	$O^\alpha 9$
81	1363,5	$O\beta 9$
82	1368,8	$P^\alpha 16$
83	1371,8	$R^+ 3; R^0 6$
84	1374,7	$P^\alpha 16$
85	1379,8	$O^\alpha 8$
86	1382,4	$O\beta 8$
87	1386,5	$R^+ 4; R^0 7$
88	1388,4	$P^\alpha 15$
89	1389,7	$P^\alpha 15$
90	1393,6	$P^\alpha 14$

Tab. 13: Fortsetzung

Linien Nr.	Wellenzahl	Zuordnung
91	1396,1	$P^{\alpha} 14$
92	1399,7	$O^{\alpha} 7$
93	1401,5	$O^{\beta} 7$
94	1406,0	$P^{\alpha} 13$
95	1407,1	$P^{\alpha} 13$
96	1412,6	$P^{\alpha} 12$
97	1414,6	$P^{\alpha} 12$
98	1416,5	$P^{\alpha} 12$
99	1419,2; 1420,2	$O^{\alpha} 6$; $O^{\beta} 6$
100	1425,6	$P^{\alpha} 11$; $P^{\beta} 12$
101	1432	$P^{\alpha} 10$
102	1433,7	$P^{\alpha} 10$; $P^{\beta} 11$
103	1440,8	$O^{\beta} 5$; $P^{\beta} 10$; $P^{\alpha} 9$
104	1444	$P^{\alpha} 9$
105	1448,9	$P^{\beta} 9$
106	1451,7	$P^{\alpha} 8$
107	1453,0	$P^{\alpha} 8$
108	1457,6	$P^{\beta} 8$
109	1461; 1462,4	$O^{\beta} 4$; $F^{\alpha} 7$
110	1465,6	$P^{\alpha} 7$
111	1472,5	$P^{\alpha} 6$
112	1474,7	$P^{\beta} 6$
113	1481,8	$P^{\alpha} 5$; $O^{\beta} 3$
114	1489,3	$S^{\circ} 8$
115	1492,0	$P^{\alpha} 4$
116	1496,7	$S^{+} 6$
117	1498,6	$S^{+} 6$
118	1502,2	$P^{\alpha} 3$
119	1506,7	
120	1508,7	$S^{\circ} 9$
121	1512,5	$P^{\alpha} 2$
122	1517	$S^{\circ} 9$
123	1519,3	$S^{+} 7$
124	1520,6	$S^{+} 7$
125	1522,9	$S^{+} 7$
126	1525,8	$S^{+} 7$; $S^{\circ} 10$
127	1534,3	Q

Tab. 14: Relative Intensitäten und Wellenzahlen der Ramanlinien der ν_4 -Bande von CH_4

O^- - Zweig

Zuordnung	rel.Intensität	Wellenzahl cm^{-1}
$J = 3$		
1A 1A	388,3	1248,542
$J = 4$		
2F 1F	244,988	1222,491
$J = 5$		
3F 1F	238,85	1196,288
1E 1E	148,36	1196,374
$J = 6$		
3F 2F	209,32	1170,008
2F 1F	182,538	1170,214
2A 1A	398,516	1169,754
$J = 7$		
1A 1A	225,306	1144,143
1E 1E	106,73	1143,734
4F 2F	193,9	1143,234
3F 1F	147,2	1143,904
$J = 8$		
2E 1E	95,5	1116,681
2F 1F	101,5	1117,835
4F 3F	149	1116,526
3F 2F	111,5	1117,505
$J = 9$		
2A 2A	185,7	1089,469
1A 1A	127	1091,155
1E 1E	46	1091,598
3F 1F	69,2	1091,49
4F 2F	97,7	1090,035
5F 3F	105,9	1089,734

Tab. 14: Fortsetzung

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 10		
2A 1A	103,2	1063,766
2E 1E	46,3	1062,924
5F 4F	74,3	1062,483
3F 2F	44,3	1065,191
4F 3F	64,8	1063,213
2F 1F	43,7	1065,382
J = 11		
1A 1A	43,1	1039,277
1E 1E	17,7	1039,047
2E 2E	30,6	1035,484
4F 2F	38,9	1036,971
3F 1F	26,2	1039,133
5F 3F	42	1036,165
J = 12		
3A 2A	48,1	1007,739
2A 1A	41,5	1009,16
2E 1E	15	1010,28
4F 3F	22,7	1010,062
5F 4F	26,7	1008,348
2F 1F	14,6	1013,076
3F 2F	14,9	1012,951
6F 5F	28,1	1008,007
J = 13		
2A 2A	23,8	982,097
1A 1A	13,2	986,859
1E 1E	5,2	986,998
2E 2E	10,5	980,674
3F 1F	7,8	986,955
4F 2F	12,3	983,606
7F 5F	16,2	980,291
5F 3F	12,5	983,194
6F 4F	14,9	981,018

Tab. 14: Fortsetzung

0⁰ - Zweig

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 3		
2F 1F	155,4	1253,413
J = 4		
1E 1E	121,0	1232,078
1F 1F	105,9	1232,381
J = 5		
2F 1F	172,9	1210,562
1F 2F	87,1	1211,171
J = 6		
1A 1A	292,3	1188,413
1E 1E	74,4	1189,512
1F 1F	137,2	1189,055
3F 2F	14	1190,848
J = 7		
1E 1E	16,6	1169,524
2F 1F	117,9	1166,616
3F 1F	13,4	1166,577
3F 3F	10,5	1169,926
1F 2F	108,2	1167,441
J = 8		
1A 1A	147,4	1145,385
1E 1E	64,9	1144,331
1F 1F	90,6	1144,594
3F 1F	6,7	1144,521
3F 2F	22,8	1148,107
2F 3F	10,1	1148,867

Tab. 14: Fortsetzung

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 9		
1A 1A	47,7	1125,529
1E 1E	9,3	1127,539
2F 1F	61,6	1121,743
2F 4F	8,9	1128,687
1F 2F	67,5	1122,188
3F 3F	13,1	1126,841
J = 10		
1A 1A	84,9	1098,671
1E 1E	32,4	1099,177
3F 2F	13,7	1103,969
1F 1F	49,1	1098,946
2F 3F	12,8	1105,814
J = 11		
1A 1A	16,6	1084,419
1E 1E	7,9	1081,902
2F 1F	32,4	1075,595
3F 3F	9,4	1082,406
1F 2F	32	1075,858
J = 12		
2A 2A	6,5	1062,828
1A 1A	32,7	1052,334
1E 1E	13,2	1052,052
1F 1F	19,7	1052,141
3F 2F	8,1	1059,586
2F 3F	6,4	1060,521

0⁺ - Zweig

J = 2		
1F 1F	90,28	1279,307
J = 3		
1F 1F	93,2	1262,936
J = 4		
1A 1A	211,7	1245,96
2F 1F	4,5	1247,037
1F 2F	52,9	1246,561

Tab. 14 : Fortsetzung

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 5		
1E 1E	13,2	1230,308
1F 2F	73,7	1229,354
2F 1F	11,5	1230,64
J = 6		
1E 1E	31,9	1212,751
2F 1F	3,2	1214,673
1F 3F	35,7	1212,488
2F 3F	15,2	1212,466
3F 2F	6,0	1214,126
J = 7		
1A 2A	62,3	1195,136
1E 1E	3,0	1198,401
1F 2F	28,7	1196,042
2F 3F	20,8	1195,575
3F 2F	12,5	1195,536
J = 8		
1A 1A	36,0	1179,89
1E 1E	9,6	1178,695
2E 1E	3,6	1178,607
4F 1F	2,5	1182,138
2F 4F	23,7	1178,001
1F 3F	16,4	1179,114
3F 3F	2,9	1179,041
J = 9		
2A 1A	3,2	1166,001
1E 2E	9,9	1160,902
1F 2F	11,8	1058,607
3F 4F	12,5	1160,613
2F 3F	9,4	1161,926
J = 10		
2A 2A	15,6	1142,796
1A 1A	9,3	1144,853
1E 1E	4,6	1146,27
1F 3F	6,1	1145,944
2F 4F	7,8	1143,651
3F 5F	7,2	1143,188
4F 5F	1,8	1143,11

Tab. 14: Fortsetzung

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
-----------	-----------------	--------------------------------

J = 11

1A 2A	10,4	1127,505
1E 2E	2,7	1125,735
1F 2F	3,9	1129,58
4F 5F	5,3	1125,173
2F 3F	3,3	1129,07
3F 4F	4,2	1126,182

P⁻ - Zweig

J = 3

2F 1F	77,7	1264,404
-------	------	----------

J = 4

1E 1E	96,8	1248,75
1F 1F	84,7	1248,666

J = 5

2F 1F	172,9	1233,02
1F 2F	87,1	1232,823
3F 2F	11,7	1232,808

J = 6

1A 1A	334	1217,377
1E 1E	85	1216,991
3F 2F	16	1216,471
1F 1F	156,8	1217,153

J = 7

1E 1E	20,7	1200,331
2F 1F	147,3	1201,494
3F 1F	16,8	1201,455
3F 3F	13,1	1200,187
2F 3F	2,1	1200,226
1F 2F	135,3	1201,186

Tab.14: Fortsetzung

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm^{-1}
J = 8		
1A 1A	196,5	1185,259
1E 1E	86,5	1185,664
1F 1F	120,8	1185,564
3F 1F	9	1185,491
1F 2F	4	1184,16
3F 2F	30,4	1184,087
2F 3F	13,5	1183,816
4F 3F	3,4	1183,775
J = 9		
1A 1A	66,8	1168,169
1E 1E	13	1167,41
2F 1F	86,2	1169,845
5F 1F	6,7	1169,696
2F 4F	12,5	1167,064
1F 2F	94,5	1169,672
3F 3F	18,4	1167,681
4F 3F	6,9	1167,63
4F 2F	2,8	1169,53
J = 10		
1A 1A	123,5	1154,104
1E 1E	47,1	1153,903
2E 2E	3,4	1150,271
3F 2F	19,9	1151,763
4F 2F	8,1	1151,685
1F 1F	71,4	1153,933
2F 3F	18,7	1151,033
J = 11		
1A 1A	24,9	1134,418
1E 1E	11,8	1135,415
2F 1F	48,6	1138,266
3F 3F	14,1	1135,223
5F 3F	4,3	1135,078
5F 4F	3,3	1133,474
1F 2F	47,9	1138,16

Tab. 14: Fortsetzung

<u>P⁰ - Zweig</u>		
Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 2		
1F 1F	90,3	1284,844
J = 3		
1F 1F	233	1274,276
J = 4		
1A 1A	741,1	1264,274
2F 1F	15,9	1262,906
1F 2F	185,2	1263,516
J = 5		
1E 1E	55,4	1252,284
1F 2F	309,5	1253,663
3F 2F	10,7	1253,648
2F 1F	48,4	1251,839
J = 6		
1E 1E	150,3	1242,781
1F 1F	14,3	1239,826
2F 1F	15,1	1239,804
1F 3F	168,3	1243,175
2F 3F	71,7	1243,153
3F 2F	28,2	1240,621
J = 7		
1A 2A	318,2	1233,157
1E 1E	15,4	1227,897
1F 1F	10,6	1228,206
4F 1F	10,9	1228,149
1F 2F	146,5	1231,792
4F 2F	8,2	1231,735
2F 3F	106,2	1232,53
3F 3F	63,8	1232,491

Tab. 14 : Fortsetzung

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 8		
1A 1A	195,1	1219,633
1E 1E	51,9	1221,605
2E 1E	19,4	1221,517
4F 1F	13,5	1215,635
2F 4F	128,2	1222,62
4F 4F	2,3	1222,579
1F 2F	4,6	1216,171
3F 2F	3,5	1216,098
1F 3F	88,9	1220,915
3F 3F	15,6	1220,842
J = 9		
2A 1A	18,2	1202,858
1E 2E	56,2	1211,815
1E 1E	2,2	1203,436
1F 2F	67,1	1208,45
3F 2F	5,6	1208,359
4F 2F	6,1	1208,308
3F 4F	70,6	1212,294
4F 4F	14,1	1212,43
5F 1F	5,4	1203,183
2F 3F	53,2	1210,277
5F 3F	8,7	1210,128
J = 10		
2A 2A	91,7	1202,395
1A 1A	54,4	1199,246
1E 1E	27,2	1196,758
2E 1E	5,4	1196,531
5F 1F	4,1	1190,024
1F 3F	36,0	1197,206
2F 3F	8,8	1197,129
2F 4F	45,9	1201,036
5F 4F	2,3	1200,918
3F 5F	42,1	1201,815
4F 5F	10,6	1201,737

Tab. 14: Fortsetzung

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 11		
1A 2A	62,7	1188,086
1E 2E	16,4	1191,215
2E 2E	3,3	1191,057
1F 2F	23,4	1184,795
6F 2F	4,3	1184,439
4F 5F	32,0	1192,026
2F 3F	20,2	1185,711
3F 3F	4,8	1185,535
3F 4F	25,4	1190,436
<u>F⁺ - Zweig</u>		
J = 2		
1E 1E	180,6	1294,666
J = 3		
2F 1F	116,5	1288,935
1F 2F	116,5	1288,456
J = 4		
1E 1E	98	1282,666
1F 2F	85,8	1281,699
2F 1F	85,8	1282,984
J = 5		
1E 1E	53,4	1275,523
2F 3F	108,7	1275,272
2F 1F	6	1277,479
1F 2F	6	1276,941
3F 2F	108,7	1276,926

Tab. 14: Fortsetzung

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 6		
1A 2A	182,7	1268,37
2A 1A	182,7	1270,969
1E 1E	4,9	1271,658
3F 1F	26,6	1271,466
3F 2F	70,2	1269,222
1F 3F	26,6	1268,785
2F 3F	70,2	1268,763
J = 7		
1E 1E	54,5	1262,261
3F 1F	5,7	1265,803
2F 4F	30,1	1261,664
3F 4F	55,7	1261,625
4F 2F	30,1	1265,523
1F 3F	5,7	1262,726
4F 3F	55,7	1262,669
J = 8		
2E 1E	11,9	1259,762
1E 2E	11,9	1254,968
2E 2E	27,8	1254,88
1F 4F	8,2	1254,687
3F 4F	58,9	1254,614
4F 1F	8,2	1259,865
4F 3F	58,9	1255,818
J = 9		
1A 2A	82,8	1247,199
2A 1A	82,8	1249,04
1E 1E	3,1	1250,529
5F 1F	3,9	1254,142
2F 3F	2,8	1250,33
5F 3F	8,0	1250,181
2F 4F	7,8	1248,114
5F 4F	35,4	1247,965
3F 2F	2,8	1254,056
4F 2F	7,8	1254,005
1F 5F	3,9	1247,669
3F 5F	8	1247,578
4F 5F	35,4	1247,527

Tab. 14 : Fortsetzung

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 10		
1A 2A	11,9	1242,332
2A 1A	11,9	1248,221
2E 2E	19,9	1240,364
4F 1F	3,2	1248,289
3F 2F	1,8	1244,111
3F 5F	7,7	1239,965
4F 5F	25,1	1239,887
2F 3F	1,8	1243,617
5F 3F	7,7	1243,499
1F 4F	3,2	1240,982
5F 4F	25,1	1240,787

Q⁻ - Zweig

J = 2		
1F 1F	12,9	1295,835
J = 3		
1F 1F	62,1	1290,561
J = 4		
1A 1A	259,9	1264,92
2F 1F	5,6	1285,364
1F 1F	65	1285,369
J = 5		
1E 1E	22,7	1279,763
2F 2F	127	1279,286
2F 1F	19,9	1279,937
J = 6		
1E 1E	68,3	1273,588
1F 3F	76,5	1273,436
2F 3F	32,6	1273,414
3F 2F	12,8	1274,366
1F 1F	6,5	1274,704
2F 1F	6,9	1274,682

Tab. 14: Fortsetzung

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 7		
1A 2A	155,5	1267,193
1E 1E	7,5	1269,23
1F 2F	71,6	1267,772
2F 3F	51,9	1267,479
3F 3F	31,2	1267,44
1F 1F	5,2	1269,176
4F 1F	5,3	1269,119
J = 8		
1A 1A	100,6	1262,273
1E 1E	26,8	1261,476
2E 1E	10,0	1261,388
2F 4F	66,1	1260,997
4F 1F	6,9	1263,737
1F 3F	45,8	1261,755
3F 3F	8,1	1261,682
J = 9		
2A 1A	9,8	1258,291
1E 2E	30,2	1254,757
1F 2F	36,1	1256,244
3F 4F	38	1254,553
4F 4F	7,6	1254,502
2F 3F	28,6	1255,496
5F 3F	4,7	1255,347
J = 10		
2A 2A	51	1247,708
1A 1A	30,3	1249,245
1E 1E	15,1	1250,271
1F 3F	20	1250,023
2F 4F	25,5	1248,342
3F 5F	23,4	1248,003
4F 5F	5,9	1247,925
J = 11		
1A 2A	35,9	1242,687
1E 2E	9,4	1241,361
1F 2F	13,4	1244,275
4F 5F	18,3	1240,923
2F 3F	11,5	1243,894
3F 4F	14,5	1241,696

Tab. 14: Fortsetzung

Q⁰ - Zweig

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 2		
1E 1E	129	1305,403
J = 3		
2F 1F	135,9	1304,804
1F 2F	135,9	1305,411
J = 4		
1E 1E	144,3	1304,642
1F 2F	126,3	1306,008
2F 1F	126,3	1304,183
J = 5		
1E 1E	90,3	1305,553
2F 3F	183,9	1305,959
3F 2F	183,9	1303,421
J = 6		
1A 2A	339,3	1306,391
2A 1A	339,3	1302,17
3F 2F	130,4	1304,972
3F 1F	49,4	1301,386
1F 3F	49,4	1305,74
2F 3F	130,4	1305,718
J = 7		
1E 1E	108,2	1305,171
2F 4F	59,7	1306,283
3F 1F	11,4	1299,3
3F 4F	110,6	1306,244
4F 2F	59,8	1299,726
1F 3F	11,4	1304,527
4F 3F	110,6	1304,47

Tab. 14: Fortsetzung

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 8		
2E 1E	24,9	1297,414
1E 2E	24,9	1305,881
2E 2E	58,1	1305,793
1F 4F	17,1	1306,368
3F 4F	123	1306,295
4F 1F	17,1	1397,224
4F 3F	123	1304,169
J = 9		
1A 2A	179,9	1306,798
2A 1A	179,9	1303,433
1E 1E	6,8	1301,017
5F 1F	8,4	1294,456
2F 3F	6,6,2	1301,592
5F 3F	17,3	1301,443
2F 4F	16,9	1305,499
5F 4F	76,9	1305,35
3F 2F	6,2	1294,779
4F 2F	16,9	1294,728
1F 5F	8,4	1306,296
3F 5F	17,3	1306,205
4F 5F	76,9	1306,154
J = 10		
1A 2A	26,7	1302,913
2A 1A	26,7	1291,786
2E 2E	44,5	1305,844
3F 5F	17,3	1306,818
4F 5F	56,2	1306,74
5F 3F	17,3	1300,14
1F 4F	7,2	1305,236
5F 4F	56,2	1305,041
4F 1F	7,2	1291,557

Tab. 14: Fortsetzung

<u>Q⁺ - Zweig</u>		
Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 2		
1F 1F	309,6	1320,366
J = 3		
1A 1A	906,1	1325,333
2F 1F	19,4	1323,594
1F 2F	226,5	1324,882
J = 4		
1E 1E	66,6	1327,881
1F 2F	372,1	1329,823
3F 2F	12,8	1327,616
2F 1F	58,2	1329,286
J = 5		
1E 1E	182,4	1334,43
1F 1F	17,4	1334,281
2F 1F	18,3	1332,037
1F 3F	204,2	1334,266
2F 3F	86,9	1332,022
3F 2F	34,2	1331,569
J = 6		
1A 2A	394,8	1336,701
1E 1E	19,1	1335,518
1F 2F	181,7	1339,03
4F 1F	13,6	1334,874
1F 1F	13,1	1339,052
2F 3F	131,8	1338,76
3F 3F	79,1	1335,906
J = 7		
1A 1A	249,4	1343,725
1E 1E	66,3	1343,416
2E 1E	24,8	1338,534
4F 1F	17,2	1338,299
2F 4F	164	1340,535
1F 3F	113,6	1343,53
3F 3F	20,0	1339,483

Tab. 14: Fortsetzung

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl
-----------	-----------------	------------

J = 8

2A 1A	24,1	1341,303
1E 2E	74,3	1344,507
1F 2F	88,9	1348,224
3F 2F	7,5	1344,263
4F 2F	8,1	1342,047
3F 4F	93,5	1344,222
4F 4F	18,6	1342,006
2F 3F	70,4	1348,057
5F 3F	11,6	1341,579

J = 9

2A 1A	126,1	1346,562
1A 2A	74,9	1352,581
1E 1E	37,4	1352,812
2E 1E	7,4	1344,85
5F 1F	5,7	1344,446
1F 3F	49,5	1352,757
2F 3F	12,1	1348,501
2F 4F	63,1	1348,45
3F 5F	57,9	1347,931
4F 5F	14,5	1345,219

J = 10

1A 2A	89,9	1352,642
1E 2E	23,5	1351,894
1F 2F	33,5	1357,391
6F 2F	6,1	1347,162
4F 5F	45,9	1349,766
2F 3F	28,9	1357,31
3F 4F	36,4	1352,179

Tab. 14: Fortsetzung

R⁻ - Zweig

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 2		
1E 1E	12,9	1322,075
J = 3		
2F 1F	19,4	1327,063
1F 2F	19,4	1327,262
J = 4		
1E 1E	24,9	1332,121
1F 2F	21,8	1332,281
2F 1F	21,8	1331,631
J = 5		
1E 1E	17,6	1336,36
2F 3F	35,8	1337,166
3F 2F	35,8	1336,22
J = 6		
1A 2A	71,8	1342,487
2A 1A	71,8	1340,427
1E 1E	1,9	1342,487
3F 1F	10,5	1340,689
3F 2F	27,6	1340,667
2F 3F	27,6	1340,952
1F 3F	10,5	1342,356
J = 7		
1E 1E	24,3	1345,042
2F 4F	13,4	1347,21
3F 4F	24,9	1345,31
4F 2F	13,4	1344,66
4F 3F	24,9	1344,621

Tab. 14: Fortsetzung

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 8		
2E 1E	5,9	1348,823
1E 2E	5,9	1352,14
2E 2E	13,7	1348,735
1F 4F	4	1352,211
3F 4F	29	1352,388
4F 1F	4	1348,627
4F 3F	29	1348,554
J = 9		
1A 2A	43,9	1353,432
2A 1A	43,9	1352,111
5F 3F	4,2	1352,393
2F 4F	4,1	1357,03
5F 4F	18,8	1352,342
3F 5F	4,2	1354,26
4F 5F	18,8	1352,656
4F 2F	4,1	1352,805
J = 10		
1A 2A	6,7	1361,86
2A 1A	6,7	1357,514
2E 2E	11,2	1355,99
4F 5F	14,1	1356,301
3F 5F	4,3	1358,323
5F 3F	4,3	1355,715
5F 4F	14,1	1355,637

Tab. 14: Fortsetzung

<u>R⁰ - Zweig</u>		
Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 1		
1F 1F	33,3	1326,663
J = 2		
1F 1F	135,5	1336,235
J = 3		
1A 1A	543,7	1345,443
2F 1F	11,6	1347,903
1F 2F	135,9	1346,081
J = 4		
1E 1E	47,5	1357,911
1F 2F	265,3	1354,954
2F 1F	41,5	1355,781
J = 5		
1E 1E	145,2	1363,926
1F 1F	13,8	1364,201
2F 1F	14,6	1367,787
1F 3F	162,5	1364,186
2F 3F	69,2	1364,772
3F 2F	27,2	1368,524
J = 6		
1A 1A	339,3	1376,444
1E 1E	16,4	1378,428
1F 1F	11,3	1372,549
4F 1F	11,7	1379,493
1F 2F	156,2	1372,527
2F 3F	113,2	1372,963
3F 3F	68	1377,707

Tab. 14: Fortsetzung

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 7		
1A 1A	226,8	1380,582
1E 1E	60,3	1381,068
2E 1E	22,6	1389,447
4F 1F	15,7	1389,98
2F 4F	149,1	1385,988
1F 3F	103,3	1380,889
3F 3F	18,1	1387,834
J = 8		
2A 1A	22,9	1400,902
1E 2E	70,6	1394,995
1F 2F	84,4	1388,538
3F 2F	7,1	1395,525
4F 2F	7,7	1399,432
3F 4F	88,8	1395,484
4F 4F	17,7	1399,391
5F 1F	6,8	1400,279
2F 3F	66,9	1388,78
5F 3F	11	1400,206
J = 9		
2A 2A	124	1407,1
1A 1A	76,6	1396,189
1E 1E	36,8	1395,943
2E 1E	7,2	1410,33
5F 1F	5,6	1411,299
1F 3F	48,7	1396,025
2F 3F	11,9	1403,716
2F 4F	62,1	1403,665
5F 4F	3,1	1411,157
3F 5F	56,9	1404,572
4F 5F	14,3	1409,473
J = 10		
1A 1A	90,9	1411,714
1E 2E	23,7	1412,781
1F 2F	33,9	1402,919
6F 2F	6,2	1421,82
4F 5F	46,4	1416,672
2F 3F	29,2	1403,03
3F 3F	7	1412,367
3F 4F	36,8	1412,289

Tab. 14: Fortsetzung

R⁺ - Zweig

J = 1

2F 1F	266,3	1340,843
-------	-------	----------

J = 2

1E 1E	258,1	1355,991
1F 1F	225,8	1356,313

J = 3

2F 1F	434,9	1371,181
1F 2F	219,2	1371,721
3F 2F	29,4	1369,514

J = 4

1A 1A	846,8	1386,135
1E 1E	215,6	1386,788
3F 2F	40,5	1383,913
1F 1F	397,5	1386,626

J = 5

1E 1E	54,6	1398,29
2F 1F	388,4	1401,575
3F 1F	44,2	1398,721
3F 3F	34,6	1398,706
1F 2F	356,7	1401,836

J = 6

1A 1A	548,3	1416,959
1E 1E	241,3	1416,673
1F 1F	336,9	1416,779
3F 1F	25,1	1412,732
3F 2F	84,8	1412,71
2F 3F	37,6	1413,772

J = 7

1A 1A	199,5	1426,764
1E 1E	38,8	1428,161
2F 1F	257,2	1431,742
5F 1F	20	1425,264
2F 4F	37,2	1431,685
1F 2F	281,9	1431,887
3F 3F	54,9	1327,887
4F 3F	20,5	1425,671

Tab. 14: Fortsetzung

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
-----------	-----------------	--------------------------------

J = 8

1A 1A	397,3	1446,728
1E 1E	151,6	1446,878
2E 2E	11	1438,828
3F 2F	64,1	1442,013
4F 2F	26	1439,301
1F 1F	229,5	1446,831
2F 3F	60,1	1442,502

J = 9

1A 1A	86,8	1457,045
1E 1E	41,1	1456,38
2F 1F	169,3	1461,791
3F 3F	49,2	1456,647
5F 3F	14,9	1452,488
5F 4F	11,5	1452,437
1F 2F	167	1461,854

J = 10

2A 1A	38	1465,625
1A 1A	190,5	1476,828
1E 1E	77	1476,765
2E 2E	5,9	1467,91
1F 1F	115	1476,742
3F 2F	47,3	1470,74
2F 3F	37,4	1471,165
5F 3F	5,8	1464,983
2F 4F	5,1	1471,087
4F 4F	5,8	1467,554

S⁻ - Zweig

J = 1

1F 1F	1	1342,948
-------	---	----------

J = 2

1F 1F	6,5	1358,693
-------	-----	----------

J = 3

1A 1A	32,9	1374,407
1F 2F	8,2	1374,179

Tab. 14: Fortsetzung

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl
J = 4		
1F 2F	18,6	1389,832
2F 1F	2,9	1389,526
J = 5		
1E 1E	11,2	1405,259
1F 3F	12,5	1405,156
2F 3F	5,3	1403,752
J = 6		
1A 2A	27,9	1419,058
1F 2F	12,9	1420,629
2F 3F	9,3	1420,447
3F 3F	5,6	1418,547
J = 7		
1A 1A	19,7	1436,015
1E 1E	5,2	1435,794
2F 4F	12,9	1433,782
1F 3F	9,0	1435,876
J = 8		
1E 2E	6,4	1448,508
1F 2F	7,6	1451,209
3F 4F	8	1448,301
2F 3F	6	1451,082
J = 9		
2A 2A	11,6	1461,701
1A 1A	6,9	1466,263
1E 1E	3,4	1466,411
1F 3F	4,5	1466,369
2F 4F	5,8	1463,145
3F 5F	5,3	1462,755
J = 10		
1A 1A	8,7	1478,08
1E 2E	2,3	1477,324
1F 2F	3,2	1481,548
4F 5F	4,4	1475,696
3F 4F	3,5	1477,545

Tab. 14: Fortsetzung

S⁰ - Zweig

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 1		
2F 1F	33,3	1357,798
J = 2		
1E 1E	51,6	1377,967
1F 1F	45,2	1377,512
J = 3		
2F 1F	108,7	1397,676
1F 2F	54,8	1396,852
3F 2F	7,3	1400,201
J = 4		
1A 1A	241,9	1417,336
1E 1E	61,6	1416,284
3F 2F	11,6	1420,868
1F 1F	113,6	1416,546
J = 5		
1E 1E	17,1	1441,2
2F 1F	121,4	1435,778
3F 1F	13,8	1440,522
3F 3F	10,8	1440,507
1F 2F	111,5	1435,333
J = 6		
1A 1A	182,8	1453,816
1E 1E	80,4	1454,325
1F 1F	112,3	1454,138
3F 1F	8,4	1461,083
3F 2F	28,3	1461,061
2F 3F	12,5	1459,225

Tab. 14: Fortsetzung

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
$J = 7$		
1A 1A	69,8	1481,157
1E 1E	13,6	1478,649
2F 1F	90	1472,465
5F 1F	7	1483,891
2F 4F	13	1472,408
1F 2F	98,7	1472,201
3F 3F	19,2	1479,149
4F 3F	7,2	1483,056
$J = 8$		
1A 1A	144,5	1490,293
1E 1E	55,1	1490,009
2E 2E	4	1504,308
3F 2F	23,3	1498,654
4F 2F	9,5	1503,555
1F 1F	83,5	1490,099
2F 3F	21,9	1497,717
$J = 9$		
1A 1A	32,5	1515,944
1E 1E	15,4	1517,267
2F 1F	63,5	1507,511
3F 3F	18,5	1516,757
5F 3F	5,6	1524,441
5F 4F	4,3	1524,39
1F 2F	62,6	1507,382
$J = 10$		
2A 2A	14,6	1544,896
1A 1A	44	1524,259
1E 1E	29,6	1524,39
1F 1F	44,2	1524,301
3F 2F	18,2	1535,385
2F 3F	14,4	1534,559

Tab.14: Fortsetzung

S⁺ -Zweig

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 0		
1A 1A	525	1350,72
J = 1		
2F 1F	385,1	1375,981
J = 2		
1E 1E	271,2	1401,206
3F 1F	436,6	1400,945
1F 1F	2,7	1403,152
J = 3		
2A 1A	847,1	1425,4
1F 1F	7,3	1428,521
2F 1F	388	1426,277
3F 2F	444,9	1425,811
J = 4		
1A 1A	556,9	1451,841
1E 1E	263,8	1450,648
4F 2F	479,3	1450,002
3F 1F	363,8	1451,066
2F 1F	6,1	1453,92
J = 5		
2E 1E	274,3	1474,563
2F 1F	201,5	1476,587
4F 3F	428,2	1474,279
3F 2F	320,4	1475,516
J = 6		
2A 2A	620,5	1498,088
1A 1A	424,3	1499,998
1E 1E	153,6	1501,418
3F 1F	231,4	1501,136
4F 2F	326,6	1498,898
5F 3F	353,9	1498,444

Tab. 14: Fortsetzung

Zuordnung	rel. Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹
J = 7		
2A 1A	401	1524,243
2E 1E	180	1522,482
2F 1F	169,6	1526,187
5F 4F	288,8	1521,984
3F 2F	171,9	1525,676
4F 2F	4,6	1522,964
3F 3F	7,9	1525,637
4F 3F	251,8	1522,925
J = 8		
1A 1A	194,9	1551,149
1E 1E	80	1550,446
2E 2E	138,3	1545,808
4F 2F	175,6	1548,28
3F 1F	118,4	1550,721
5F 3F	189,7	1546,489
J = 9		
3A 2A	252,7	1568,61
2A 1A	217,9	1570,028
2E 1E	79,1	1572,396
2F 1F	76,9	1575,646
4F 3F	119	1572,022
5F 4F	140,4	1569,322
3F 2F	78,2	1575,212
6F 5F	147,4	1568,92
J = 10		
2A 2A	145,7	1594,644
1A 1A	80,8	1599,761
1E 1E	31,8	1600,261
2E 2E	63,9	1592,112
3F 1F	47,8	1600,071
4F 2F	75	1596,404
7F 5F	98,9	1591,727
5F 3F	76,4	1595,718
6F 4F	91,2	1592,502

Zusammenfassung

Die zur Messung von Ramanstreuquerschnitten und zur Registrierung von hochaufgelösten Ramanspektren aufgebaute Apparatur wird in Abschnitt 1.1. beschrieben. Zusätzlich werden die experimentellen Meßverfahren zur Bestimmung der Intensitäten und Depolarisationsgrade von Ramanlinien erläutert. Insbesondere wird auf die digitale Registrierung und Weiterverarbeitung der Spektren eingegangen.

Die in Abschnitt 1.2. beschriebene Erprobung von Bildverstärkern wurde mit dem Ziel durchgeführt, durch Ausnützung des Multiplexvorteils die Nachweisempfindlichkeit schwacher optischer Signale zu verbessern und eine Verkürzung der Meßzeit bei der Registrierung von Ramanspektren zu erreichen. Weiterhin wurde die Verwendungsmöglichkeit von Bildverstärkern für Raman-Lidar-Messungen unter Benutzung einer dafür entwickelten Auftastelektronik zur Unterdrückung der Hintergrundstrahlung und der Dunkelstromimpulse untersucht.

In Abschnitt 2 wird von der Placzekschen Polarisierbarkeits-theorie ausgehend der formelmäßige Ausdruck für den Streuquerschnitt einer Ramanlinie abgeleitet. Der Einfluß des inneren Feldes und der zwischenmolekularen Wechselwirkungen auf den Streuquerschnitt einer Ramanlinie von Flüssigkeiten wird eingehend diskutiert.

Nach einer Gegenüberstellung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung von absoluten Streuquerschnitten werden

zwei Meßmethoden angegeben, mit denen der absolute Streuquerschnitt der Schwingungsrotationslinie von Stickstoff mit einer Genauigkeit von 5 % bestimmt werden konnte. Messungen bei verschiedenen Erregerwellenlängen bis ins nahe UV zeigen, daß für N_2 im betrachteten Spektralbereich kein Resonanzanstieg des Ramanstreuquerschnitts eintritt (Abschnitt 3.1.).

In Abschnitt 3.2.1. werden die Ergebnisse der Streuquerschnittsmessungen an Benzol, Vinylchlorid und den chlor-substituierten Methanen diskutiert. Die Untersuchungen an diesen Molekülen zeigen, daß sich für die verschiedenen Bindungstypen nur annähernd charakteristische Werte der Ableitung des Polarisierbarkeitstensors nach den Normalkoordinaten bezogen auf die Bindungszahl angeben lassen. Die Abweichungen sind in erster Linie durch die Abhängigkeit der Normalkoordinate von den an den Schwingungen beteiligten Bindungen bedingt, jedoch zeigt das Beispiel von $CHCl_3$, daß eine Übertragung der Bindungspolarisierbarkeiten auf gleiche Bindungen in anderen Molekülen auch nur eine grobe Näherung darstellt. Eine Erhöhung der Raman-Streuquerschnitte im UV-Bereich wurde bei CCl_4 , CH_2Cl_2 und Vinylchlorid beobachtet.

In Abschnitt 3.2.2. wird eine Meßmethode zur Bestimmung der Ramanstreuquerschnitte in flüssiger und gasförmiger Phase angegeben. Die für die Streuquerschnitte von chlor-substituierten Methanen und Benzol ermittelte Phasenabhängigkeit wird diskutiert. Die Ergebnisse der Messungen

zeigen, daß sich die durch das innere Feld der Moleküle hervorgerufenen Streuquerschnittserhöhungen in der flüssigen Phase als Funktion des Brechungsindex der Flüssigkeiten darstellen lassen. Darüberhinausgehende Erhöhungen des Streuquerschnitts, wie sie bei den totalsymmetrischen CH- bzw. CD-Valenzschwingungen gefunden wurden, können zwischenmolekularen Wechselwirkungen zugeordnet werden.

In Abschnitt 4 werden einige erstmals aufgenommene Raman-spektren schwingungsangeregter Moleküle beschrieben und interpretiert:

Im reinen Rotations-Raman-Spektrum von CO_2 konnten neben den S-Zweigen des Grund- und des angeregten Π_u -Zustandes die R-Zweige des Π_u -Zustandes bis $J = 9$ beobachtet werden. Auch im reinen Rotationsspektrum von N_2O konnten diese R-Zweig-Linien registriert werden, deren Intensität entsprechend den Rechnungen proportional $1/J$ abfällt. Die Energieniveaus und Intensitäten dieser Übergänge werden diskutiert.

Das Schwingungsrotations-Ramanspektrum von natürlichem CO_2 zeigt im Bereich der Fermi-Resonanz die gut aufgelöste Rotationsstruktur der Σ -Diade und zusätzlich einige Q-Zweige heißer Banden von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ sowie den Q-Zweig der Σ -Diade von $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. In dem zur Überprüfung dieser Zuordnung registrierten Schwingungsrotations-Ramanspektrum von $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ konnten außer den Q-Zweigen der heißen Banden von $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ auch die Σ - und Π -Diade von $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ gefunden werden.

Einige von Schwingungsrotationslinien verdeckte Q-Zweige konnten durch die direkte Registrierung der reinen Spurstreuung beobachtet werden. Der Vorteil dieses erstmals verwendeten Meßverfahrens ist, daß sich die Spurstreuung schwacher Ramanlinien wesentlich genauer ermitteln läßt, als bei der konventionellen Methode, bei der $I_{||}$ und $I_{\perp}$ nacheinander registriert werden müssen.

Mit der Methode der direkten Registrierung der Spurstreuung konnte auch der Q-Zweig der bisher unbeobachteten heißen Bande $\nu = 1 \rightarrow 2$ von Sauerstoff aufgenommen werden. Aus der Wellenzahldifferenz des Q-Zweiges der Fundamentalschwingung und der heißen Bande läßt sich die Anharmonizitätskonstante von Sauerstoff bestimmen.

In Abschnitt 5 wird eine Analyse des Schwingungsrotationsspektrums der ν_4 -Schwingung von Methan durchgeführt. Infolge ihrer geringen Intensität kann die Struktur der Schwingungsrotationslinien nicht völlig aufgelöst werden. Es werden jedoch ihre Intensitäten und Wellenzahlen nach der Theorie für eine dreifach entartete Schwingung berechnet und mit dem experimentellen Spektrum verglichen. Der Einfluß der Coriolis-Wechselwirkung mit der benachbarten ν_2 -Bande wird untersucht.

Literaturverzeichnis

- 1 A.T. AMOS und R.J. CRISPIN, J. Chem. Phys. 63, 1890 (1975)
- 2 S. MONTERO und G. del RIO, Mol. Phys. 31, 357 (1976)
- 3 S. BRODERSEN und J. BENDTSEN, J. Raman Spectr. 1,
97 (1973)
- 4 H.W. SCHRÖTTER, J.G. HOCHENBLEICHER und W. KLÖCKNER,
2. Fachtagung des Fachausschusses "Elektrodynamik und Optik" der ÖPG, Graz,
Oktober 1975
- 5 H.W. SCHRÖTTER, Raman Spectroscopy with Laser Excitation,
in: H.A. SZYMANSKI, Ed., Raman Spectroscopy, Vol. 2, Plenum Press New York (1970)
- 6 J.J. BARRETT und N.J. ADAMS, III, J.O.S.A. 58, 311 (1968)
- 7 R.L. SCHWIESOW, J.O.S.A. 59, 1285 (1969)
- 8 W.R. HESS, H. HACKER, H.W. SCHRÖTTER und J. BRANDMÜLLER,
Z. angew. Phys. 27, 233 (1969)
- 9 P. DAWSON, Spectrochim. Acta 28A, 715 (1972)
- 10 G. PLACZEK, Rayleigh-Streuung und Ramaneffekt in: E. MARX,
Handbuch der Radiologie Bd. VI Teil II,
S. 205, Leipzig (1934)
- 11 G. PLACZEK und E. TELLER, Z. Physik 81, 209 (1933)
- 12 K. ALTMANN und G. STREY, J. Mol. Spectry. 44, 571 (1972)
- 13 L.D. LANDAU und E.M. LIFSHITZ, Lehrbuch der theoretischen
Physik, Bd. III, Quantenmechanik, Akademie-Verlag, Berlin (1966)
- 14 K. ALTMANN, Dissertation, Universität München (1975)
- 15 J. BRANDMÜLLER und H. MOSER, Einführung in die Raman-
spektroskopie, Steinkopff Verlag, Darmstadt (1962)
- 16 G. ECKHARDT und W.G. WAGNER, J. Mol. Spectry. 19, 407
(1966)

- 17 N.K. SIDOROV, L.S. STALMAKHOVA und N.V. BOGACHYOV, Opt. Spectr. 30, 375 (1971)
- 18 W.R. HESS und J. BRANDMÜLLER, Z. Physik 224, 144 (1969)
- 19 J.G. SKINNER und W.G. NILSEN, J.O.S.A. 58, 113 (1968)
- 20 Y. KATO und H. TAKUMA, J. Chem. Phys. 54, 5398 (1971); J.O.S.A. 61, 347 (1971)
- 21 J. BRANDMÜLLER und H.W. SCHRÖTTER, Z. Physik 149, 131 (1957)
- 22 T. YOSHINO und H.J. BERNSTEIN, J. Mol. Spectry. 2, 213 (1958)
- 23 H.A. STUART, Molekülstruktur, Springer Verlag, Berlin (1967)
- 24 N.J. BRIDGE und A.D. BUCKINGHAM, J. Chem. Phys. 40, 2733 (1964)
- 25 R.L. ROWELL, G.M. AVAL und J.J. BARRETT, J. Chem. Phys. 54, 1960 (1971)
- 26 G.R. ALMS, A.K. BURNHAM und W.H. FLYGARE, J. Chem. Phys. 63, 3321 (1975)
- 27 W. KOLES und L. WOLNIEWICZ, J. Chem. Phys. 46, 1426 (1967)
- 28 G.A. VICTOR und A. DALGARNO, J. Chem. Phys. 50, 2535 (1969)
- 29 A.L. FORD und J.C. BROWNE, Phys. Rev. A 7, 418 (1973)
- 30 A. DALGARNO, T. DEGGES und D.A. WILLIAMS, Proc. R. Soc. 92, 291 (1967)
- 31 J.G. HOCHENBLEICHER, W. KLÖCKNER und H.W. SCHRÖTTER, Laser-Tagung LIB Essen, Okt. 1974, S.191
- 32 C.M. PENNEY, L.M. GOLDMAN und M. LAPP, Nature Phys. Science 235, 110 (1972)
- 33 D.G. FOUICHE und R.K. CHANG, Appl. Phys. Lett. 18, 579 (1971); 20, 256 (1972)

- 34 H.A. HYATT, J.M. CHERLOW, W.R. FENNER und S.P.S. PORTO, J.O.S.A. 63, 1604 (1973)
- 35 W.F. MURPHY, W. HOLZER und H.J. BERNSTEIN, Appl. Spectrosc. 23, 211 (1969)
- 36 C.M. PENNEY, 4th Intern. Conf. on Raman Spectroscopy, Brunswick, Me., August 1974 paper 2.1.27
- 37 H. SHIMIZU, T. KOBAYASHI und H. Inaba, Ōyōbutsuri (Japan. Z. f. angew. Physik) 42, 889 (1973); Opto-electronics 4, 101 (1972)
- 38 LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. 2, Springer Verlag, Berlin (1962)
- 39 C.M. PENNEY, R.L. ST. PETERS und M. LAPP, J.O.S.A. 64, 712 (1974)
- 40 M.W. WOLKENSTEIN, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 32, 185 (1941)
- 41 D.A. LONG, Proc. Roy. Soc. A217, 203 (1953)
- 42 L.M. SVERDLOV, Optics and Spectry 11, 419 (1961)
- 43 W. HOFMANN und H. MOSER, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 310 (1960)
- 44 Y. UDAGAWA, N. MIKAMI, K. KAYA und M. ITO, J. Raman Spectry. 1, 341 (1973)
- 45 G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, van Nostrand Company, New York (1966)
- 46 H.L. WELSH, M.F. CRAWFORD, T.R. THOMAS und G.R. LOVE, Can. J. Phys. 30, 577 (1952)
- 47 B. CRAWFORD, J. Chem. Phys. 20, 977 (1952)
- 48 T. YOSHINO und H.J. BERNSTEIN, Spectrochim. Acta 14, 127 (1959)
- 49 H.W. SCHRÖTTER und H.J. BERNSTEIN, J. Mol. Spectry 12, 1 (1964)
- 50 M. WAHL, Dissertation, München (1969)

- 51 W. HOLZER, Dissertation, München (1967)
- 52 E.B. WILSON, J.C. DECIUS und P.C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill Book Company, Toronto (1955)
- 53 S. MONTERO, D. BERMEJO und W. KLÖCKNER, Mol. Phys. 33, 1029 (1977)
- 54 D. BERMEJO, Thesis, Universität Madrid (1976)
- 55 G. FINI, P. MIRONE und P. PATELLA, J. Mol. Spectry. 28, 144 (1968)
- 56 J.R. NESTOR und E.R. LIPPINCOTT, J. Raman Spectr. 1, 305 (1973)
- 57 R.J.H. CLARK und P.D. MITCHELL, J. Chem. Soc., Farad. Trans II, 71, 515 (1975)
- 58 J.A. TOPP, Dissertation, München (1974)
- 59 J.J. BARRETT und A. WEBER, J.O.S.A. 60, 70 (1970)
- 60 M. SCHUBERT, Exp. Tech. Phys. 6, 203 (1958)
- 61 H.K. POLLEHN, Proc. Electro-Optical Systems Design Conference-1972, New York, S. 190
- 62 W.J. SCHMID, wird veröffentlicht
- 63 C. KUNZE, Siemens-Bauteile-Information 10, Heft 3, 59 (1972)
- 64 J.D. Mc GEE, in NUDELMAN und BIBERMAN, Ed., Photoelectronic Imaging Devices, Vol. 2, S. 133, Plenum Press New York/London 1971
- 65 W. KLÖCKNER, Diplomarbeit, Universität München (1972)
- 66 N.J. BRIDGE und A.D. BUCKINGHAM, Proc. R. Soc. A295, 334 (1966)
- 67 A.K. BURNHAM, G.R. ALMS und W.H. FLYGARE, J. Chem. Phys. 62, 3289 (1975)
- 68 M. DELHAYE, Appl. Opt. 7, 2195 (1968)
- 69 J.F. VEADIECK, S.H. PETERSON, C.M. SAVAGE und P.D. MAKER, Chem. Phys. Lett. 7, 219 (1970)

- 70 M.J. FRENCH und D.A. LONG, J. Raman Spectrosc. 3,
391 (1975)
- 71 H. FINSTERHÖLZL, J.G. HOCHENBLEICHER und G. STREY,
J. Raman Spectrosc. 6, 13 (1977)
- 72 K. ALTMANN, W. KLÖCKNER und G. STREY, Z. Naturforsch.
31a, 1311 (1976)
- 73 J.J. BARRETT und A. WEBER, J.O.S.A. 60, 70 (1970)
- 74 C.P. COURTOY, Can. J. Phys. 35, 608 (1957); An. Soc.
Sci. Bruxelles 73, 5 (1959)
- 75 K. ALTMANN und G. STREY, Z. Naturforsch. 27a, 65 (1972)
- 76 J.M. KRELL und R.L. SAMS, J. Mol. Spectry. 51, 492 (1974)
- 77 W.R. FENNER, H.A. HYATT, J.M. KELLAM und S.P.S. PORTO,
J.O.S.A. 63, 73 (1973)
- 78 J.K.G. WATSON, J. Mol. Spectry. 40, 536 (1971)
- 79 K. FOX, Phys. Rev. Lett. 27, 233 (1971)
- 80 CH.V.S.R. RAO, Proc. 5th Int. Conf. on Raman Spectrosc.
Freiburg 1976, Paper 3C 1115
- 81 A. ROSENBERG, I. OZIER und A.K. KUDIAN, J. Chem. Phys.
57, 568 (1972)
- 82 J.P. CHAMPION und H. BERGER, J. Physique 36, 135 (1975)
- 83 J.P. CHAMPION, J. Physique 36, 141 (1975)
- 84 J. HERRANZ und B.P. STOICHEFF, J. Mol. Spectry. 10,
448 (1963)
- 85 H.A. JAHN, Phys. Rev. 56, 680 (1939)
- 86 K.T. HECHT, J. Mol. Spectry. 5, 355, 390 (1960)
- 87 J. HERRANZ, J. Mol. Spectry. 6, 343 (1961)
- 88 J. MORET-BAILLY, J. Mol. Spectry 15, 344 (1965);
J. MORET-BAILLY, L. GAUTIER und J. MON-
TAGUELLI, J. Mol. Spectry. 15, 355
(1965)

- 89 N. HUSSON und G. POUSSIGUE, J. Physique 32, 859 (1971)
- 90 J. SUSSKIND, J. Mol. Spectry. 45, 457 (1973)
- 91 J. BOTINEAU, J. Mol. Spectry. 41, 182 (1972)
- 92 H. BERGER, J.B. CHAMPION, W. KLÖCKNER und H.W. SCHRÖTTER,
Proc. 5th Int. Conf. on Raman Spectrosc.
Freiburg 1976, paper 3 C 1722
- 93 H.A. JAHN, Proc. Roy. Soc. A168, 469 und 495 (1938)
- 94 H. BERGER, J. Mol. Spectry. 55, 48 (1975)
- 95 G. HOCHENBLEICHER, Diplomarbeit, Universität München (1970)
- 96 D.M. GOLDEN und B. CRAWFORD, J. Chem. Phys. 36, 1654 (1962)
- 97 E. FERMI, Z. Physik 71, 250 (1931)
- 98 C.P. COURTOY, Can. J. Phys. 35, 608 (1957); Ann. Soc.
Sci. Bruxelles Ser. 1 73, 5 (1959)
- 99 G. AMAT und M. PIMBERT, J. Mol. Spectry. 16, 278 (1965)
- 100 H.E. HOWARD-LOCK und B.P. STOICHEFF, J. Mol. Spectry. 37,
321 (1971)
- 101 I. JOBARD und A. CHEDIN, J. Mol. Spectry. 57, 464 (1975)
- 102 W. KIEFER und J.A. TOPP, Appl. Spectrosc. 28, 26 (1974)
- 103 W. KIEFER, Appl. Spectrosc. 27, 253 (1973)
- 104 N. ABE, M. WAKAYAMA und M. ITO, J. Raman Spectry. 6, 1
(1977)
- 105 N.H. RICH und D.W. LEPARD, J. Mol. Spectry. 38, 549 (1971)
- 106 H.D. BABCOCK und L. HERZBERG, Astrophys. J. 108, 167 (1948)
- 107 Z. CIHLA und A. CHEDIN, J. Mol. Spectry. 40, 337 (1971)
- 108 I. SUZUKI, J. Mol. Spectry. 25, 479 (1968)
- 109 H.R. GORDON und T.K. Mc CUBBIN, Jr., J. Mol. Spectry.
19, 137 (1966)
- 110 J. DUPRE-MAQUAIRE und P. PINSON, J. Mol. Spectry. 62,
181 (1976)

- 111 H. FINSTERHÖLZL und K. SRINIVASAN, vor Veröffentlichung
- 112 R. OBERLY, K.N. RAO, L.H. JONES und M. GOLDBLATT, J.
Mol. Spectry. 40, 356 (1971)
- 113 C. FREED, A. ROSS und R. O'DONNELL, J. Mol. Spectry.
49, 439 (1974)
- 114 K. ALTMANN, W. KLÖCKNER und G. STREY, Chem. Phys. Lett.
46, 461 (1977)
- 115 T. HIRSCHFELD, E.R. SCHILDKRAUT, H. TANNENBAUM und
D. TANENBAUM, Appl. Phys. Lett. 22,
38 (1973)
- 116 M.C. TOBIN, Appl. Optics 9, 502 (1970)
- 117 B. CLOPPENBURG, D. ILLIG, unveröffentlicht
- 118 A. WEBER, High Resolution Raman Studies of Gases, in
A. ANDERSON, Ed., The Raman Effect
Vol. 2, S. 543, Marcel Dekker, Inc.
New York 1973

Lebenslauf

Am 7. Juli 1942 wurde ich, Hans-Wolfgang Klöckner, als Sohn des Dipl.-Ing. Hans W. Klöckner und seiner Ehefrau Wilhelmine, geb. Vogl, in Wien geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in Pullach/Isartal trat ich 1952 in das Gymnasium in Icking/Isartal ein. Durch Wohnungswechsel meiner Eltern bedingt, besuchte ich Gymnasien in Essen, Stuttgart und Königstein. An der Taunusschule in Königstein legte ich im März 1963 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1963/64 begann ich nach einem Industriepraktikum das Studium der Physik an der Technischen Universität Berlin. Nach der Diplomvorprüfung im Sommersemester 1966 setzte ich mein Studium an der Universität München fort und schloß es im Juli 1972 mit der Diplom-Hauptprüfung ab. Meine Diplomarbeit in Experimentalphysik (Entwicklung und Erprobung einer optischen Anordnung zur Registrierung von Ramanlinien sehr geringer Intensität) führte ich von August 1970 bis Januar 1972 unter Leitung von Herrn J. Brandmüller durch.

Die experimentellen Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit, die im Herbst 1972 begonnen wurden, fanden im März 1976 ihren Abschluß.

Herrn J. Brandmüller und Herrn H.W. Schrötter danke ich für die Anregung zur vorliegenden Arbeit, für ihr beständiges Interesse bei der Durchführung derselben sowie für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Meinem Betreuer, Herrn H.W. Schrötter schulde ich insbesondere Dank für Ratschläge und Hinweise.

Meinen Kollegen, den Herren K. Altmann, G. Hochenbleicher, W. Kiefer und W. Schmid danke ich für die Zusammenarbeit und viele Diskussionen.

Herrn Christl sei für die Durchführung der feinmechanischen Arbeiten und Herrn Rötzer für die Anfertigung der Glasapparaturen gedankt.

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie danke ich für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln.

